

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

Fakulta chemická

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Brno, 2018

Tomáš Kiripolský



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

**VYUŽITÍ BY-PASSOVÝCH CEMENTÁŘSKÝCH
ODPRAŠKŮ V ALKALICKY AKTIVOVANÝCH
MATERIÁLECH**

UTILIZATION OF BY-PASS CEMENT KILN DUST IN ALKALI ACTIVATED MATERIALS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Tomáš Kiripolský

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Lukáš Kalina, Ph.D.

BRNO 2018

Zadání bakalářské práce

Číslo práce: FCH-BAK1244/2017
Ústav: Ústav chemie materiálů
Student: **Tomáš Kiripolský**
Studijní program: Chemie a chemické technologie
Studijní obor: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů
Vedoucí práce: **Ing. Lukáš Kalina, Ph.D.**
Akademický rok: 2017/18

Název bakalářské práce:

Využití by-passových cementářských odprašků v alkalicky aktivovaných materiálech

Zadání bakalářské práce:

vypracování literární rešerše
testování mechanických vlastností
určení vlivu odprašků na hydratační proces
studium mikrostruktury

Termín odevzdání bakalářské práce: 21.5.2018

Bakalářská práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu. Toto zadání je součástí bakalářské práce.

Tomáš Kiripolský
student(ka)

Ing. Lukáš Kalina, Ph.D.
vedoucí práce

prof. RNDr. Josef Jančář, CSc.
vedoucí ústavu

V Brně dne 31.1.2018

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
děkan

ABSTRAKT

By-passové odprašky z cementárskych pecí (CKD) je jemný zrnitý vedľajší produkt výroby portlandského slinku. Jeho chemické zloženie nie je vhodné pre spätný návrat do suroviny, a preto musí byť odstránený. Takáto rastúca produkcia odpadu prispieva k zvyšovaniu dopadu cementárskeho priemyslu na životné prostredie. Možným riešením pre ekologické spracovanie CKD je jeho začlenenie do spojiva z alkalicky aktivovanej vysokopecnej trosky. Vďaka vysokému obsahu alkalických látok slúži CKD ako účinný urýchľovač latentnej hydraulikkej látky a súčasne rieši výrazne zmrštenie alkalicky aktivovaných materiálov, čo značne obmedzuje ich praktické použitie. Bolo zistené, že vhodné množstvo CKD (20 % výmena trosky) v kombinácii s uhličitanom sodným zvyšuje vývoj pevnosti v tlaku o približne 10 % a znižuje zmršťovanie vysychaním (11 % zníženie). Na druhú stranu tento typ anorganikkej prísady zrýchlil proces hydratácie, čo malo za následok rýchlu stratu spracovateľnosti a skrátenie počiatočného času tuhnutia. Mechanizmus pôsobenia CKD v alkalicky aktivovanej matici bol skúmaný rovnako ako jeho optimálne dávkovanie v zmysle mechanických vlastností.

ABSTRACT

By-pass cement kiln dust (CKD) is a fine grained by-product of Portland clinker manufacturing. Its chemical composition is not suitable for the returning back into the feedstock and therefore has to be discharged. Such the increasing waste production contributes to lowering of the environmental impact of cement industry. The possible solution for the ecological processing of CKD is its incorporation into alkali activated blast furnace slag binders. Thanks to the high alkaline content, CKD serves as an effective accelerator for the latent hydraulic substance and at the same time solves the significant shrinkage of alkali activated materials which considerably limiting their practical applications. It was found out that the suitable amount of CKD (20 % replacement of slag) in combination with sodium carbonate increases the compressive strength development of about 10 % and reduces the drying shrinkage (11 % reduction). On the other hand this type of inorganic admixture accelerated the hydration process resulting in rapid loss of workability and shortening the initial setting time. The mechanism of action of CKD in alkali activated matrix has been investigated as well as its optimal dosage in the means of mechanical properties.

KLÚČOVÉ SLOVA

By-pass cementárske odprašky, alkalicky aktivovaná troska, pevnosť v tlaku, zmrštenie, hydratácia, mikroštruktúra

KEYWORDS

By-pass cement kiln dust, alkali activated slag, compressive strength, shrinkage, hydration, microstructure

KIRIPOLSKÝ, T. *Využití by-passových cementářských odprašků v alkalicky aktivovaných materiálech*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2018. 43 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Lukáš Kalina, Ph.D..

PREHLÁSENIE

Prehlasujem, že som bakalársku prácu vypracoval samostatne a že všetky použité literárne zdroje som správne a úplne citoval. Bakalárska práca je z hľadiska obsahu majetkom Fakulty chemickej VUT v Brne a môže byť využitá ku komerčným účelom iba zo súhlasom vedúceho bakalárskej práce a dekana FCH VUT.

.....
Tomáš Kiripolský

POĎAKOVANIE

Rád by som poďakoval vedúcemu mojej bakalárskej práce Ing. Lukášovi Kalinovi, Ph.D. za cenné rady, konzultácie a pomoc pri vypracovaní tejto práce. Ďalej by som chcel poďakovať ďalším pracovníkom CMV FCH za ich spoluprácu pri vykonávaní meraní a taktiež musím poďakovať svojej priateľke a rodine za veľkú podporu pri vykonávaní tejto práce.

OBSAH

Úvod.....	6
1. Teoretická časť.....	7
1.1. História alkalicky aktivovaných materiálov	7
1.2. Alkalicky aktivované materiály	8
1.2.1. Alkalické aktivátory	8
1.2.1.1. Alkalická aktivácia pomocou vodného skla	9
1.2.2. Materiály vhodné pre alkalickú aktiváciu	10
1.2.3. Využitie cementárskych odpraškov v alkalicky aktivovaných materiáloch	11
1.3. Zmršťovanie alkalicky aktivovanej trosky	14
2. Experimentálna časť	16
2.1. Charakterizácia vstupných surovín.....	16
2.1.1. Alkalicky aktivované zložky	16
2.1.2. Piesok	16
2.1.3. Alkalický aktivátor	17
2.2. Príprava testovacích vzoriek.....	18
2.3. Pevnosti v ťahu za ohybu a v tlaku	19
2.4. Meranie zmršťovania alkalicky aktivovanej trosky	19
2.5. Kalorimetria	20
2.6. Stanovenie pH	20
2.7. Meranie rozlyvu (minicone).....	20
2.8. Počiatok a koniec tuhnutia	21
2.9. Röntgenová difrakčná analýza	22
3. Výsledky a diskusia	23
3.1. Stanovenie pH.....	23
3.2. Pevnosť v ťahu za ohybu a pevnosť v tlaku	24
3.3. Meranie zmršťovania alkalicky aktivovanej trosky	26
3.4. Kalorimetria.....	29
3.5. Meranie rozlyvu.....	31
3.6. Počiatok a koniec tuhnutia.....	33
3.7. Röntgenová difrakčná analýza.....	34
4. Záver.....	35
5. Literatúra.....	37
6. Zoznam použitých skratiek a symbolov	40
7. Prílohy	i
7.1. Röntgenová difrakčná analýza (XRD)	i

ÚVOD

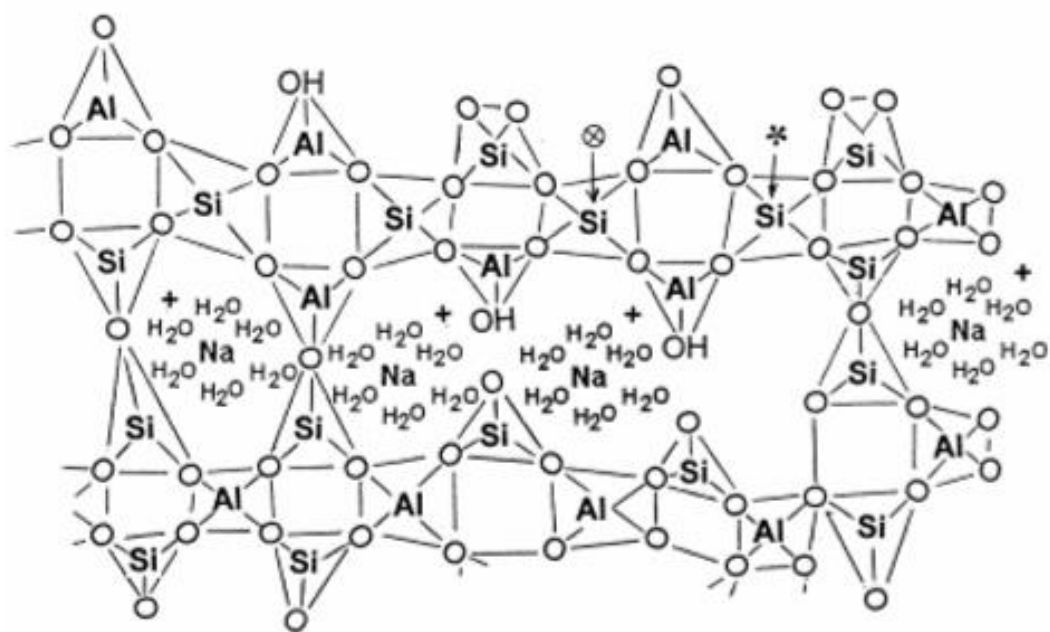
Betón je jedným z najrozšírenejších stavebných materiálov na svete. Cement zohráva dôležitú úlohu v konštrukčnom materiáli vďaka svojim spojovacím vlastnostiam. Výroba portlandského cementového slinku je energeticky najnáročnejšia etapa výroby cementu, ktorá predstavuje viac ako 90 % celkovej spotreby energie. Približne 5 % celosvetových emisií uhlíku pochádza z výroby cementu. Výroba 1 tony portlandského cementu vytvára približne 1 tonu skleníkových plynov a NO_x a vyžaduje 1,6 ton surovín, ktoré sa získavajú ťažbou z lomu, čo tiež predstavuje veľký zásah do prírody. Cementársky a betonársky priemysel je tretím najväčším spotrebiteľom energie po hliníkovom a oceliarskom priemysle. Výsledkom je, že prírodné zdroje a energie sa postupne vyčerpávajú a pre nás, ako aj budúcu generáciu, sú pre nás veľkou výstrahou. Preto je rozhodujúci čas nájsť alternatívny spôsob výroby betónu alebo nájsť ďalšie spoľahlivé spojivo ako je alkalicky aktivovaný materiál. Tieto materiály sa môžu použiť ako doplnok cementu na výrobu trvalo udržateľného betónu alebo na výrobu betónu bez cementu. [1]

Ďalším problémom cementárni je využitie by-pass cementárskych odpraškov, ktoré vznikajú ako odpadový produkt pri výrobe portlandského slinku a vyvoláva tak jednu z najdôležitejších globálnych environmentálnych otázok. Cementárske by-pass odprašky (CKD) je priemyselný odpad alebo sekundárny výrobok, ktorý je veľkým environmentálnym problémom súvisiacim s jeho emisiami, zneškodňovaním a výluh získaný z prachu cementárskych pecí môže obsahovať nebezpečné zlúčeniny a má škodlivé účinky na životné prostredie. Cementárske by-pass odprašky je jemne zrnitý, pevný, vysoko alkalický časticový materiál pozostávajúci z oxidovaných bezvodých častíc, ktoré sa zhromažďujú z elektrostatických odlučovačov pri výrobe portlandského slinku. V dôsledku nedostatku priestorov na skladovanie a neustále zvyšovanie nákladov na zneškodňovanie sa CKD začali využívať pri stabilizácii pôd, ďalej ako prídavok do asfaltu a možno ho čiastočne opätovne využiť na výrobu portlandského slinku. Zaujímavou alternatívou využitia CKD je použitie CKD ako prídavok pri výrobe cementovej pasty, malty alebo betónu. V tejto práci sa budem zapodievať využitím CKD v stavebných materiáloch a vplyvu CKD na vlastnosti alkalicky aktivovanej pasty alebo malty. [1,2]

1. TEORETICKÁ ČASŤ

1.1. História alkalicky aktivovaných materiálov

V roku 1908 sa datuje reakcia alkalického zdroja s pevnými prekursorami obsahujúce oxid hlinitý a oxid kremičitý na vytvorenie pevného materiálu porovnateľného s tvrdým portlandským cementom, ktorá bola patentovaná nemeckým inžinierom Kúhlom. V roku 1940 bola vydaná laboratórna štúdia o cementoch bez slinku, ktorú uviedol Purdon. V tejto práci využil materiál trosku, ktorú aktivoval alkáliami, čo viedlo k všeobecnému názvu „alkalicky aktivovaný materiál“. V roku 1957 Glukhovskij ako prvý navrhol funkčné spojivo na bázy aluminosilikátu s nízkym obsahom vápniku aktivované roztokom alkalických kovov. Toto funkčné spojivo nazýval pôdny cement. V roku 1981 sa uskutočnil najväčší prelom z oblasti alkalickej aktivácie. Tento prelom uskutočnil francúzsky profesor Joseph Davidovits, ktorý pripravil a patentoval spojiva získane alkalickou aktiváciou metakaolinu za nízkych teplôt (100–150 °C). Pretože si myslel, že ide o spojivo ktoré vznikalo typickým spôsobom pre organické makromolekulárne látky, nazval ich „geopolymery“. Davidovits taktiež vyslovil teóriu, že egyptské pyramídy sú vytvorené zo spojiva vyrobeného človekom a nie z prírodného kameňa. Rozbor ktorý spravil, uvádza, že pyramídové bloky sú vytvorené zo zmesi vápencového piesku s hydroxidom vápenatým, uhličitanom sodným a vodou. [3] Davidovitsov model geopolimeru bol však prekonaný novšou teóriou. Podľa tejto teórie je štruktúra tvorená tetraédrami SiO_4 a AlO_4 náhodne rozmiestnených pozdĺž polymérnych reťazcov, ktoré sú zosieťované tak, aby poskytovali dostatočne veľké dutiny pre hydratované ióny sodíku kompenzujúce náboj (Obr. 1). [4]



Obr. 1: Štruktúra alkalicky aktivovaného materiálu (geopolimeru) [4]

1.2. Alkalicky aktivované materiály

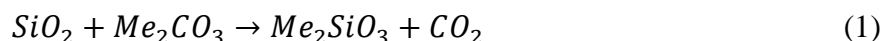
Alkalicky aktivované materiály sa nazývajú geopolymery. Ich štruktúra zatiaľ nie je poriadne vysvetlená, no pravdepodobne ide o 3D sieť bez presného usporiadania. [5] Radíme ich medzi anorganické zlúčeniny, konkrétne ide o alkalické aluminosilikáty a sú rozhraním medzi hydratovanými anorganickými spojivami, keramickými a skelnými spojivami. Alkalicky aktivované materiály sú reťazce minerálnych molekúl hliníku a kremíku spojených kovalentnou chemickou väzbou cez kyslík. Vznik alkalicky aktivovaných materiálov začína alkalickou aktiváciou aluminosilikátov v alkalickom prostredí pri pH vyššom než 12 a následne prebieha polykondenzačná reakcia. Pri polykondenzácii dochádza k prepojeniu aniónov hliníku a kremíku cez atómy kyslíku. [6] Toto prepojenie je zosieťované do trojrozmernej siete, kde sú náhodne usporiadané tetraédry SiO_4 a AlO_4 . Záporný štvormocný náboj hliníku je kompenzovaný iónmi sodíku alebo draslíku, ktoré sa nachádzajú v dutinách tejto trojrozmernej siete (*Obr. 1*). [5] Sieť vzniká pri nízkych teplotách a má prevažne amorfný a semikryštalický charakter. Zloženie a štruktúra alkalického aluminosilikátového gélu sa môže vzájomne líšiť, pretože závisí na veľkosti, štruktúre a koncentrácii niekoľkých druhov iónov prítomných v začiatočných surovinách. Dôležitá je pre tvorbu danej štruktúry teplota, pH a dĺžka ošetrovania zmesi. [7]

1.2.1. Alkalické aktivátory

Pre vznik zosieťovaného geopolymery je potrebná alkalická aktivácia. Táto aktivácia sa zvyčajne robí hydroxidovými alkáliami alebo alkalickými soľami ako sú NaOH , Na_2CO_3 , Na_2SO_4 a vodné sklo (Na_2SiO_3). Uvedené chemikálie sú najpoužívanjšie a najekonomickejšie. Sú to silné alkálie potrebné na aktiváciu hlinítokremičitanového materiálu ako napríklad vysokopecná troska alebo popolček z elektrární. [3] Najbežnejšie sa využíva vodné sklo, ktoré je podľa niektorých autorov najúčinnnejším aktivátorom. U vodného skla záleží na koncentrácii roztoku a na tzv. silikátovom module, čo je molárny pomer $\text{SiO}_2/\text{Me}_2\text{O}$ ($\text{Me} = \text{Na}, \text{K}$). Vodné sklo sa využívalo už v minulosti na výrobu komerčných výrobkov napr. špeciálnych cementov, povlakov, tvarovaných výrobkov a katalyzátorov. [9,10] Keďže vlastnosti sodíku a draslíku sú veľmi podobné, tak sa využívajú zásady a soli draslíku ako KOH , K_2SO_4 , K_2CO_3 ... [3] Sodné ióny napomáhajú rozpúšťaniu skelnej fázy a pri reakcií s alkalicky aktivovaným materiálom sa uvoľní menej tepla ako pri reakcií s draselnými kationmi, ktoré podporujú tvorbu gélu. Deventerem napísal teóriu, že spojivo aktivované pomocou KOH , by malo mať väčšiu pevnosť ako spojivo aktivované pomocou NaOH a preto má vyššiu pevnosť v tlaku, pretože draslík je silnejšie viazaný na aluminosilikátový gél. Ďalej sa zistilo, že sodné geopolymery ktoré majú vysoký pomer $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$, majú sklony k viditeľným výkvetom. Výkvetu sú spôsobené zvyškom nezreagovaného NaOH a môžu byť ľahko nahradené z pórov geopolymerskej štruktúry, kvôli slabšej väzbe a menšiemu iónovému polomeru v porovnaní s draslíkom. Trosky aktivované draselnými aktivátormi majú tiež vyššiu odolnosť voči vysokým teplotám. Potenciálna aplikácia draselných zásad a soli je dosť obmedzená kvôli dostupnosti a nákladom, preto za účelom zníženia celkovej ceny spojiva môžeme nájsť alternatívnu náhradu v oblasti sekundárnych surovín ako sú cementárske odprašky. [8]

1.2.1.1. Alkalická aktivácia pomocou vodného skla

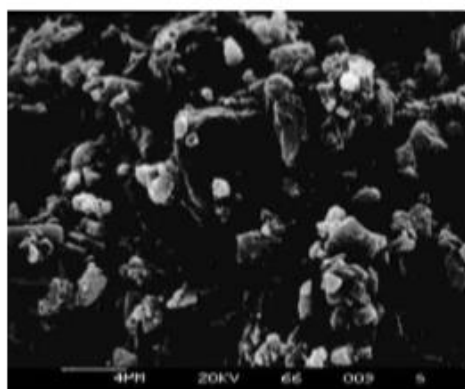
Okolo roku 1825 mníchovský profesor mineralógie J. N. von Füchs zaviedol názov vodné sklo. Najprv sa vodné sklo začalo vyrábať kvôli výrobe mydla, ktoré sa pridávalo do mydla, až od polovice minulého storočia. Všeobecný názov pre vodné sklo je kremičitan sodný/draselný so vzorcom pre rad zlúčením $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2 / \text{K}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$. Rozpustením kremičitanu sodného dostaneme koloidný vodný roztok sodného vodného skla. Výroba vodného skla spočíva v tom, že kremičitý piesok sa roztaví s bezvodým alkalickým uhličitanom pri teplote cca 1400 °C podľa rovnice:



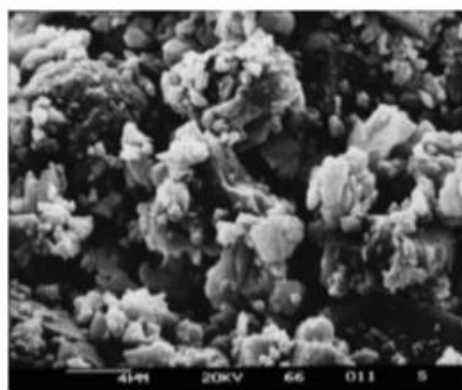
Pomer SiO_2 a uhličitanu v násade sa riadi tým, aký pomer $\text{SiO}_2/\text{Me}_2\text{O}$ má mať výsledný produkt. Tento pomer sa nazýva silikátový modul (M_s), ktorý dokáže charakterizovať roztok kremičitanu sodného/draselného. Komerčne dostupné vodné sklo má silikátový modul v rozmedzí 1,6–3,3.

Roztavená sklovina sa vyleje, schladí, následne drví a potom sa rozpúšťa vo vode za zvýšenej teploty (cca 100 °C) a tlaku 0,4–0,8 MPa v autoklave. Rozpúšťanie tuhého kremičitanu sodného je endotermická reakcia. Rýchlosť rozpúšťania a rozpustnosti sklovitých kremičitanov klesá za prítomnosti viacmocných kovových iónov (Al^{3+} , Ca^{2+} , Fe^{3+}) a taktiež s rastúcim modulom. Sklá alkalického kremičitanu so silikátovým modulom väčším ako 2 sú ťažko rozpustné a je to veľmi zložitý proces, ktorý nie je dobre pochopený. Ďalej existuje mnoho faktorov, ktoré ovplyvňujú rozpustnosť alkalických kremičitanov ako teplota, pomer vody v pevnej látke, veľkosti častíc skla, prísady a prítomnosť nečistôt. Pri kontakte sklenených častíc s vodou dochádza k prerušeniu iónových väzieb medzi atómom alkalického kovu a atómom kyslíku, a preto sa môžu rozpustiť vo vode alkalické ióny, ktoré zanechávajú na povrchu sklenených častíc korodovanú vrstvu. Silikátová sieť tvoriaca vodné sklo s vysokým modulom nemôže byť pri laboratórnej teplote úplne rozpustená. Pri rozpúšťaní alkalického kremičitanu prebieha hydrolyza silikátovej siete, ktorá vedie k tvorbe hydroxylových iónov a zvyšuje sa pH roztoku. Následne hydroxylové ióny atakujú zasieťované silikáty a uvoľňujú sa silikátové anióny do roztoku. [9]

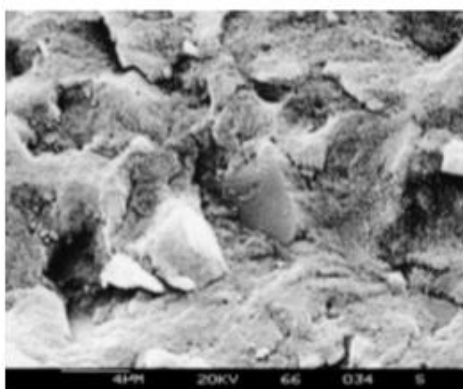
Ako najbežnejším alkalickým aktivátorom sa využíva práve vodné sklo a už dávno zverejnené výsledky z Ruska a Číny uviedli, že najlepšie výsledky pevnosti v tlaku boli získané v betóne z alkalicky aktivovanej trosky aktivovane roztokom vodného skla. Na Obr. 2 môžeme vidieť vývoj mikroštruktúry alkalicky aktivovanej trosky pomocou vodného skla po 20 minútach, po 2 hodinách a po 3 dňoch. [10] Ako druhý najlepší aktivátor sa javí uhličitan sodný (Na_2CO_3), ktorý mal lepšie výsledky pevnosti v ohybe a v tlaku ako hydroxid sodný (NaOH). Taktiež sa zistilo, že zvýšením koncentrácie sodíku v aktivátore sa zvýši pevnosť v tlaku a pevnosť v ohybe. [15]



Po 20 minútach



Po 2 hodinách



Po 3 dňoch

Obr. 2: Vývoj mikroštruktúry trosky aktivovanej pomocou vodného skla

1.2.2. Materiály vhodné pre alkalickú aktiváciu

Alkalicky aktivované spojiva sa skladajú z dvojzložkových systémov. Jedným z nich je alkalicky aktivátor a druhou je aktivujúca zložka, kde výsledkom reakcie je hydraulický systém, ktorý tuhne a tvrdne po pridaní určitého množstva vody. Aktivujúce zložky sú latentné hydraulické látky alebo pucolány s bohatým obsahom SiO_2 a Al_2O_3 . Môžu to byť rôzne prírodné práškové materiály alebo vedľajšie priemyslové produkty z energetických a metalurgických prevádzok, ktoré by mali mať správne zloženie s uspokojivou kvalitou a stálosťou. Dôležité je vybrať správne zloženie suroviny z hľadiska ekonomického, priemyslového a z hľadiska šetrnosti k životnému prostrediu, ktoré môžeme dosiahnuť použitím správnej technológie alebo úpravou odpadných produktov. Vhodnými surovinami sú odpadné priemyslové hlinítokremičitany ako napríklad vysokopečná troska, popolček, keramické odpady alebo metakaolin. Tieto suroviny samozrejme musia obsahovať základné frakcie SiO_2 a Al_2O_3 , ale taktiež môžu obsahovať CaO a ďalšie doprovodné oxidy. [3,11]

Najviac používaná surovina pre alkalickú aktiváciu sa používa vysokopečná (VP) troska. VP troska je latentná hydraulická látka, ktorá vzniká rýchlym schladením ako vedľajší produkt pri výrobe železa, kde slúži hlavne k zachyteniu nežiaducich oxidov z roztaveného železa. Oxidy ako oxid kremičitý (SiO_2), oxid hlinitý (Al_2O_3), oxid vápenatý (CaO) alebo oxid horečnatý (MgO). Preto často zloženie vysokopečnej trosky je závislé hlavne od železnej rudy, pri čom typické obsahy majoritných oxidov sú 27–40 % SiO_2 , 30–50 % CaO , 5–15 % Al_2O_3 a 1–10 % MgO . [3] Troska sa vytvára, keď sa do železnej rudy pridávajú troskotvorné prísady za účelom odstránenia nečistôt. Princíp vzniku trosky je taký, že dôjde k rozloženiu

troskotvorných prísad na oxid vápenatý, ktorý naviaže nežiaduce látky zo železnej rudy. Medzi troskotovorné látky patria napríklad vápenec a dolomit. Behom premeny železnej rudy na železo sa vytvára roztavená kvapalná troska, ktorá obsahuje prevažne kremičitany a hlinítokremičitany vápniku a ďalšie bázy, ktoré plávajú na povrchu roztaveného železa pomocou rozdielu hustôt a roztavené surové železo klesá ku dnu. Roztavená troska sa odoberá od tekutého kovu a ochladí. Rozlišujú sa tri typy trosiek, ktoré sú závislé od spôsobu chladenia, a to: chladené vzduchom, expandované a granulované. Troska chladená vzduchom je chladená pomaly, pri tomto spôsobe chladenia vznikajú stabilné kryštalické Ca–Al–Mg silikáty. Pomaly chladená troska nemá takmer žiadne hydraulické vlastnosti, preto ju nemôžeme využiť v spojivových systémoch. Granulovaná vysokopecná troska je typická tým, že je rýchlo schladená vodou. [12] Táto troska je klasifikovaná ako latentná hydraulická látka, má amorfnú štruktúru a môžeme ju znázorniť pomocou dvojrozmernej kremičitanovej siete ako sú skla, preto je často pridávaná ako doplnok do portlandského cementového betónu a do alkalicky aktivovaného materiálu. [3]

Chemické zloženie granulovanej trosky sa skladá hlavne z $\text{CaO-SiO}_2\text{-MgO-Al}_2\text{O}_3$ systému a možno ju opísať ako zmes fáz pozostávajúcich z gehlenitu ($2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$) a akermanitu ($2\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$). [22]

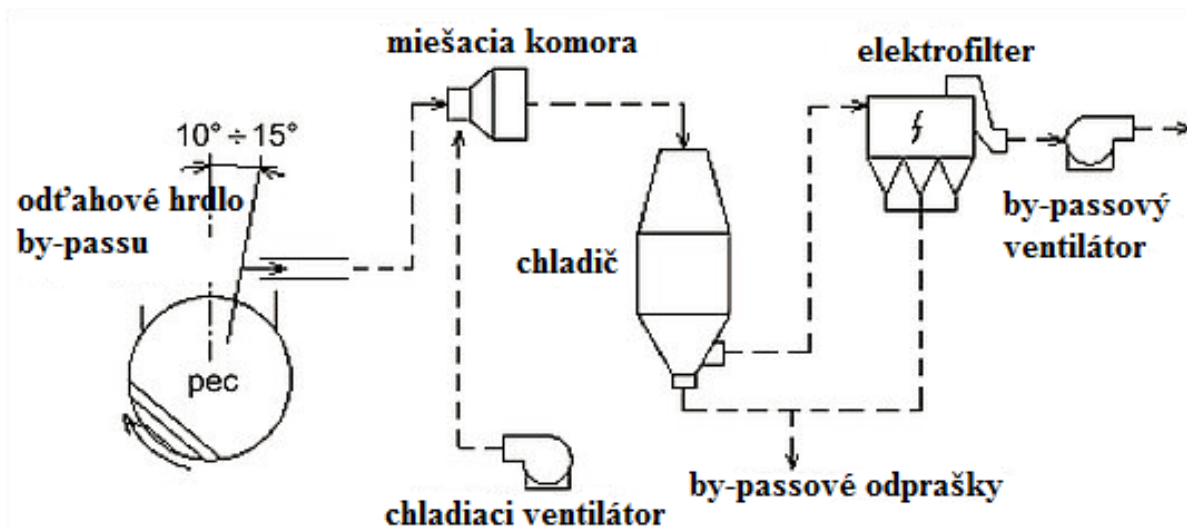
1.2.3. Využitie cementárskych odpraškov v alkalicky aktivovaných materiáloch

Tato práca sa zaoberá využitím by-passových odpraškov v alkalicky aktivovaných materiáloch, preto si treba povedať kde sa tieto odprašky získavajú. Cementárske by-pass odprašky, anglicky označované ako cement kiln dust, sú vedľajším produktom pri výrobe cementu. Vznikajú v rotačnej peci pri produkcii portlandského slinku a môžeme ich rozdeliť na dva typy. Prvý typ vzniká únikom mikročastíc spolu so spaľovacími plynmi na začiatku predohrievajúceho pásma. Mikročastice sa zachytávajú na elektrostatických filtroch. Zloženie tohto typu odpraškov je podobné zloženiu portlandského cementu so zvýšeným obsahom voľného vápna, alkálií a zlúčenín síry. [24]

Druhý typ súvisí so zaradením tzv. by-passu medzi rotačnou pecou a predohrievajúcim pásmom. Preto sú tieto odprašky niekedy označované ako by-passové (anglicky – cement bypass dust). V by-passovom systéme je časť plynu z rotačnej pece odvedená chladiacim plynom. Dochádza tak ku kryštalizácii alkalických zlúčenín na povrchu prachových častíc, odvedených zo spaľovacieho plynu. Častice sú potom zachytené na filtri, zatiaľ čo ochladený plyn putuje ďalej do chladiča slinku a následne späť do rotačnej pece. By-passové odprašky obsahujú hlavne alkálie, chloridové a sulfátové soli. [16] Odprašky treba odoberať z rotačnej pece, pretože môžu výrazne ovplyvňovať technologický proces kalcinácie vstupných surovín a následný proces slinovania, taktiež môžu spôsobiť tvorbu nálepov na šamotovej výmurovke v rotačnej peci, vo výmenníku pred pecou alebo priamo v prechodovom kuse pece. Najväčší vplyv má však na kvalitu cementového slinku, kde zamedzuje predovšetkým obsahu alkálií. [20]

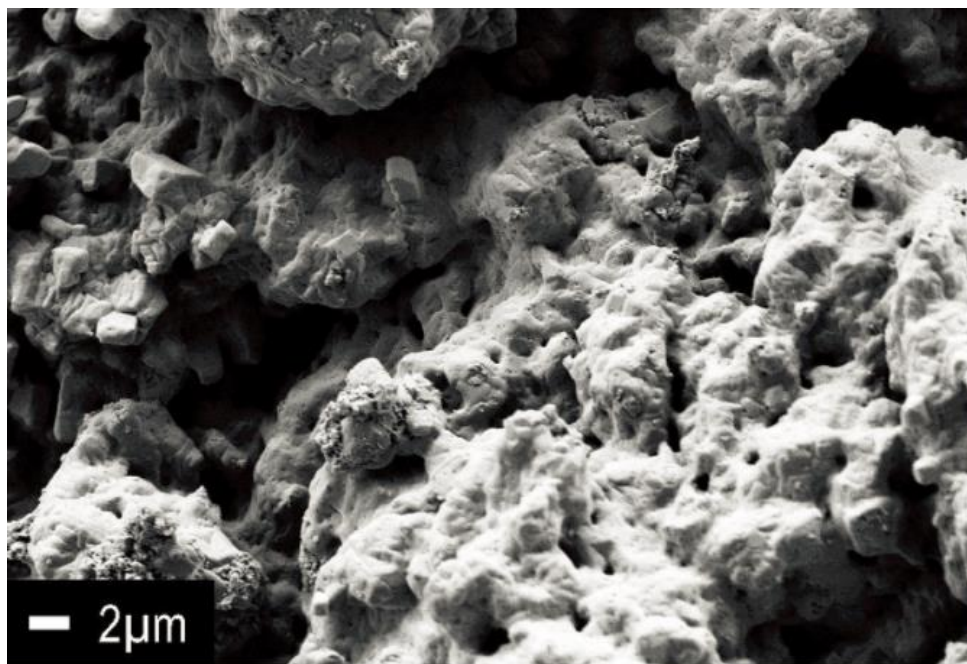
Rotačná cementárska pec slúži na výrobu cementárskeho slinku pomocou vypaľovania surovinových zmesí. Rotačná pec bola patentovaná v USA roku 1885 Frederikom Ransomem a jej rozmery sú obvykle 90 metrov a 4 metre v priemere. By-pass z rotačnej pece je označovaný ako odťah častíc z pecných plynov z prechodovej časti rotačnej cementárskej pece. Nasleduje rýchle schladenie týchto častí pecných plynov, kde dôjde ku kondenzácii na prachových časticiach v by-passových plynch. Teplota v prechodovej časti pece je cca 900–1000 °C, preto odťahovane by-passové plyny sú šokovo ochladene na teplotu 300–400 °C,

pričom dochádza ku kondenzácii zlúčenín alkálií. Posledným technologickým krokom je prevod do samotného filtra. By-pass by mal odvádzať minimálne 10 % plynu z hlavného hmotnostného toku plynu v rotačnej peci. Keďže by-passové odprašky, vedľajší produkt výroby cementu, nemôžu byť pridávané späť k surovinovej múčke (potrebná na výrobu cementu) kvôli vysokým obsahom alkálií. Na Obr. 3 môžeme vidieť konvenčné riešenie odvádzania odpraškov z rotačnej pece. [17]



Obr. 3: Konvenčné riešenie by-passu cementárskych odpraškov [17]

By-passové odprašky môžeme rozdeliť podľa mechanických postupov na dve fázy. Hrubšia frakcia (častice väčšie ako 70 μm) obsahujúce prevažne slinkový a surovinový prach s nízkym obsahom alkálií a jemná frakcia (častice menšie ako 70 μm) obsahujúca slinkový a surovinový prach s vysokým obsahom alkálií. Percentuálne množstvo hrubej frakcie predstavuje 85–90 % a množstvo jemnej frakcie percentuálne predstavuje 10–15 % z celkového množstva odpraškov. Hrubá frakcia môže byť recyklovaná a spätne použitá do procesu výroby cementu a jemná frakcia môže byť použitá ako prísada cementu v maximálnom množstve 0,5 %, aby by-passom odstránené alkálie (škodliviny) nepresiahli limit danej normy alkálií v cemente. Maximálne množstvo alkalických odpraškov v cementárskom slinku musí byť prísne analyticky kontrolované, pretože alkálie majú negatívny dopad na výslednú pevnosť betónu. Preto alkalické by-passové odprašky môžeme kombinovať iba s veľmi kvalitným slinkom. Na Obr. 4 môžeme vidieť štruktúru cementárskych by-pass odpraškov [16, 17]



Obr. 4: Štruktúra cementárskych by-pass odpraškov pod elektrónovým mikroskopom [21]

V dnešnej dobe sa na stabilizáciu pôd využíva vápno, popolček a portlandský cement, no tieto stabilizátory sa dajú nahradiť cenovo výhodnou alternatívou, by-passovými odpraškami. V roku 1991 Kamon a Nontananandh navrhli, že cementový stabilizátor by mal mať modul hydratácie medzi modulom alitu (C_3S) a belitu (C_2S) a taktiež treba splniť podmienku, že musia reagovať s vodou ako portlandský cement. Cementárske by-pass odprašky môžeme taktiež využiť ako minerálne plnivo v asfaltovom betóne. Jedná sa o materiál a druh betónu využívaný pri stavbe vozoviek. No najzaujímavejším a najlepším využitím by-pass odpraškov sa javí alternatíva alkalicky aktivovaného materiálu. [18]

Niektoré štúdie sa zaoberajú interakciou by-passových odpraškov s troskou, aby sa preskúmala realizovateľnosť a prístupy k vývoju novej generácie trvalejších CKD-aktivovaných trosiek. Použitie a účinnosť by-pass odpraškov ako aktivátora na trosku závisí od jeho fyzikálnych a chemických vlastností, predovšetkým z hľadiska obsahu alkálií, obsahu voľného vápna, množstva uhličitanov a síranov. [19] Chemické zloženie taktiež závisí od použitých surovín na výrobu portlandského slinku, ako aj od typu a od zdroja paliva na báze uhlíku a na ohreve materiálu v rotačnej peci. Typicky najvyššiu koncentráciu voľného vápna v cementárskych by-passových odpraškoch možno nájsť v hrubých časticiach. Jemnejšie častice majú tendenciu vykazovať vyššie koncentrácie síranov a zásad. By-pass odprašky z pecí pochádzajúce z mokrého spôsobu výroby slinku ma tendenciu mať nižší obsah vápnika ako prach zo suchého spôsobu. [18] Účinnosť alkalickej aktivácie trosky závisí od alkality poskytovanej by-pass odpraškami. Predpokladáme, že vysoký obsah voľného vápna v CKD reaguje s vodou za vzniku portlanditu a tým zlepši hydratačný proces. Síranové ióny poskytované buď alkalickými soľami alebo anhydritmi urýchľujú hydratačný proces a urýchľujú pucolánovú reakciu tvorbou ettringitu. [19]

1.3. Zmršťovanie alkalicky aktivovanej trosky

Veľkou problematikou alkalicky aktivovaného materiálu je jeho zmršťovanie a mnoho laboratórnych štúdií (už v roku 1989) dokázalo, že malty z alkalicky aktivovanej trosky majú vyšší stupeň (autogénneho) zmrštenia ako malty z portlandského cementu. Zmrštenie malty znamená, že pri konštantnej teplote dochádza zmenšeniu objemu bez vonkajšieho zaťaženia. Je to dôležitá vlastnosť, ktorá sa musí sledovať, pretože má významný vplyv na dlhodobú pevnosť navrhnutých štruktúr a môže spôsobovať praskanie. Zmršťovanie rozdeľujeme na autogénne zmršťovanie, zmršťovanie vplyvom karbonatácie a zmršťovanie vysychaním. Autogénne zmršťovanie spôsobuje zmeny objemu spôsobene hydratáciou malty. Zmršťovanie vplyvom karbonatácie nastáva pri reakcii hydratačných produktov malty a CO_2 v prostredí. Zmrštenie vysychaním nastáva v momente, keď začne malta vysychať, preto u zmrštenia vysychaním záleží na relatívnej vlhkosti. [3]

Autogénne zmršťovanie alkalicky aktivovanej trosky závisí od charakteru trosky a dávkovania použitých aktivátorov. Taktiež sa zistilo, že vysokopečná troska má vyššie autogénne zmrštenie, keď je aktivovaná vodným sklom ako keď je aktivovaná hydroxidom. Vzhľadom na to, že autogénne zmrštenie je makroskopickým účinkom chemického zmrštenia je dôležitý vplyv objem medzipórov. Objem medzipórov v alkalicky aktivovanej troske pomocou vodného skla sú oveľa väčšie ako v maltách aktivovaných hydroxidom sodným. [3, 23]

Na kompenzáciu zmrštenia alkalicky aktivovanej trosky by mohli poslúžiť cementárske by-pass odprašky, ktoré obsahujú voľné vápno a preto sa využívajú v tejto práci ako rozpínavá prísada. Rozpínavé prísady sú anorganické zvláštne látky, ktoré môžu zväčšovať svoj objem reakciou s vodou.

Existuje niekoľko skupín expanzívnych činidiel. Tie najznámejšie sú založené na kalcium-sulfo-aluminátu ($\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$), z ktorého vzniká ettringit ($\text{C}_3\text{A} \cdot \text{C}_3\text{S} \cdot \text{H}_{32}$). Ďalšou skupinou lacných expanzívnych činidiel sú voľne pálené CaO a MgO . Oba tieto oxidy môžu byť úspešne použité ako expanzívne činidlo. Ich hydratácia prebieha podľa rovnice:

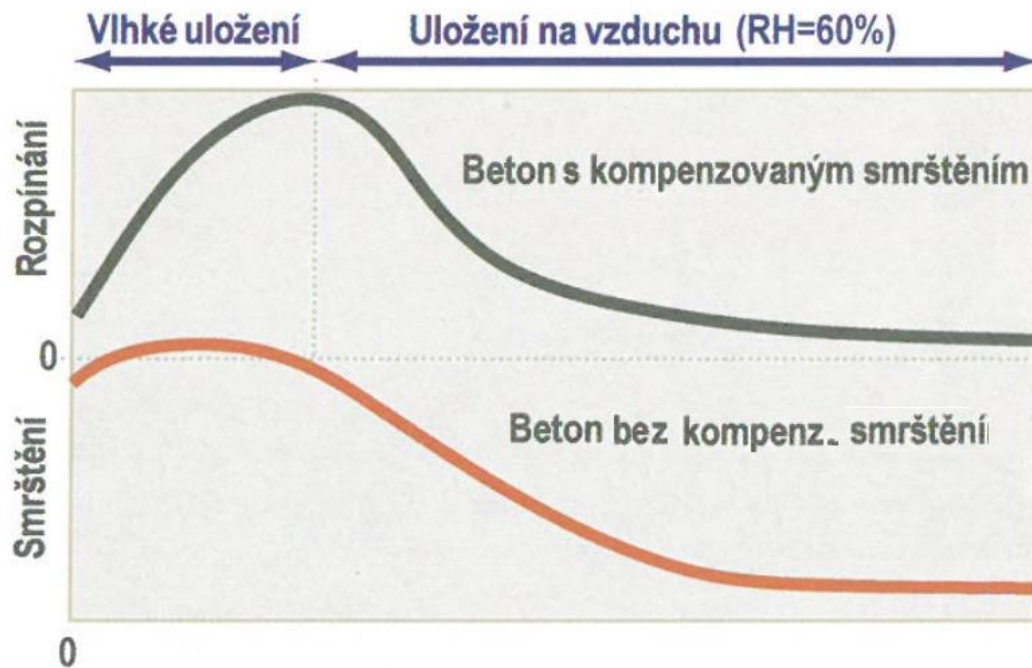


Bežne je CaO alebo MgO pálené pri teplote okolo 900°C (mäkko pálené), pri reakcii s vodou následne vzniká vápenný hydrát $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (portlandit) alebo $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (brucit). Tie sú používané pri príprave bežných mált, ale nie sú vhodné ako expanzné činidlá, keďže konverzia oxidu na hydroxid nastáva príliš rýchlo, v dobe, keď je malta stále čerstvá. Ideálna expanzná prísada, ktorá sa používa pre kompenzáciu zmrštenia betónu, musí však reagovať a expandovať až po tom, čo betón začal tvrdnúť. Preto sa využíva tvrdo pálené CaO alebo MgO .

Princíp, na ktorom je založené použitie expanzívnych činidiel v malte a betóne, je kompenzovať zmrštenie vysychaním, ktoré nastane vždy, ak je relatívna vlhkosť (RH) menšia ako 95 %. [13]

Pre meranie zmeny dĺžky trámikov z alkalicky aktivovanej trosky okamžite po odformovaní je trámik uložený do vody alebo do vlhkého prostredia (Obr. 5), aby bola zmeraná maximálna expanzia. Z obrázka č. 4 je viditeľné, že cieľom expanzívnych prídavkov

je predovšetkým zaistenie objemovej expanzie systému behom úvodných dní, čo sa docieľa práve vodným alebo vlhkým ošetrením v komore s $RH > 95\%$. Následne je zameraná schopnosť betónu vykázat viazanú expanziu a podľa toho je možné zhodnotiť, či ide o betón s počiatočnou expanziou. Následne sa trámik vystaví suchému vzduchu s $RH < 50\%$. Počiatočná expanzia zaistí, aby sa pri následnom vystavení pôsobenia suchého prostredia celkové zmrštenie materiálu nedostalo do príliš nízkych hodnôt. Tím by sa zabránilo vzniku zmršťovacích trhlín. [13,14]



Obr. 5: Grafické znázornenie dĺžkových zmien betónu s kompenzovaným zmrštením a bez kompenzácie zmrštenia [13]

2. EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

V experimentálnej časti tejto práce sú popísané použité suroviny a ich zloženia. V ďalšej časti sú popísané jednotlivé metódy, ktoré boli použité na merania a stanovenia. V jednotlivých metódach sú popísané princípy, postupy podľa ČSN noriem a poprípade sú vypísané použité zariadenia.

2.1. Charakterizácia vstupných surovín

2.1.1. Alkalicky aktivované zložky

- Vysokopecná troska

Vysokopecná granulovaná troska bola hlavnou zložkou študovaného spojiva. Jednalo sa o veľmi jemne pomletú trosku zo spoločnosti Kotouč Štramberk, spol. s r. o. Troska bola pomletá na merný povrch podľa Blainea $400 \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$. VP troska je práškové latentné hydraulické spojivo, a preto po pridaní vody sama o sebe netuhne a netvrdne. Hydraulické vlastnosti sa prejavujú po pridaní aktivátoru, ako napríklad alkalické zlúčeniny. Z hľadiska chemického VP troska obsahuje prevládajúcu amorfnú zložku viditeľnú z röntgenogramu ako zdvihnuté pozadie od $20 - 73^\circ 2\theta$ (viz príloha XRD, kapitola 7.1.), ďalej VP troska obsahuje akermanit-gehlenit ($\text{Ca}_2\text{Mg}_{0,5}\text{Al}_{0,5}\text{Si}_{1,5}\text{Al}_{0,5}\text{O}_7$), merwinit ($\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$), kalcit (CaCO_3) a $\text{K}_2\text{Mg}(\text{SiO}_4)$ (viz príloha XRD, kapitola 7.1.). Z hľadiska prvkového zloženia VP trosky sa VP troska stanovila pomocou röntgeno fluorescenčnej analýzy (XRF), kde jednotlivé zastúpenia prvkov je stiahnuté na oxidy. Chemické zloženie VP trosky v hmotnostných percentách (hm. %) je uvedené v *Tab. 1.* [32]

- Cementárske by-pass odprašky

Na kompenzáciu zmrštenia alkalicky aktivovanej VP trosky a na zvýšenie pevnosti v tlaku a v ťahu za ohybu boli využité cementárske by-pass odprašky, ktoré pochádzajú z cementárne Cemmac, a. s. z obce Horné Srnie na Slovensku. Z hľadiska chemického CKD obsahujú CaO, KCl, SiO_2 , K_2SO_4 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaSiO_4 , Ca_3SiO_5 , CaCO_3 , $\text{K}[\text{Al}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6]$ (viz príloha XRD, kapitola 7.1.). Z hľadiska zastúpenia prvkov v CKD sa CKD stanovili pomocou XRF, kde jednotlivé zastúpenia prvkov je stiahnuté na oxidy. Chemické zloženie CKD v hm. % je uvedené v *Tab. 1.*

Najväčšie zastúpenie v CKD má voľné vápno, ktoré bolo stanovené sacharátovou metódou. Princípom stanovenia voľného vápna je vylúhovanie vápna sacharózou za vzniku sacharátu vápenatého. Vzniknutá zmes sa titrovala kyselinou chlorovodíkovou na indikátor fenolftaleín. Voľné vápno v CKD sa stanovilo na $27,1825 \pm 0,2622$ hm. %.

Tab. 1: Chemické zloženie VP trosky a cementárskych by-pass odpraškov (hm. %)

	SiO_2	Al_2O_3	CaO	Na_2O	K_2O	MgO	SO_3	Fe_2O_3	TiO_2	MnO	Cl ⁻	ZnO	CdO
VP troska	34,3	9,1	41,1	0,4	0,9	10,5	1,4	0,3	1,0	0,6	0,2	0,1	0,1
CKD	7,3	4,1	27,5	3,3	21,6	2,9	8,1	3,5	0,4	0,4	13,5	3,9	3,5

2.1.2. Piesok

Pre prípravu mált bol použitý normalizovaný kremičitý piesok s tromi rôznymi frakciami z pieskovne Polešovice, v súlade s normou ČSN EN 196-1. Konkrétne bol použitý skúšobný piesok jemný (PG I), skúšobný piesok stredný (PG II) a skúšobný piesok hrubý (PG III).

Hmotnostný pomer všetkých skúšobných pieskov (PG I, PG II, PG III) a spojiva bol 1 : 1 : 1 : 1.

2.1.3. Alkalický aktivátor

- Sodné vodné sklo

K alkalickej aktivácii VP trosky v tejto práci bolo používané sodné vodné sklo dodávané spoločnosťou Vodní sklo, a. s. zo závodu v Brne. Silikátový modul používaného vodného skla bol 2,0. Z chemického hľadiska vodné sklo obsahuje Na_2O (17,01 %), SiO_2 (32,06 %) a zvyšok predstavuje voda. [33]

- Uhličitan sodný

K alkalickej aktivácii VP trosky sa v tejto práci taktiež využil uhličitan sodný (Na_2CO_3). Kombináciou vodného skla a Na_2CO_3 bolo dosiahnuté zníženie silikátového modulu na kompenzáciu zmrštenia a taktiež sa dosiahlo vyššej pevnosti v tlaku a v ťahu za ohybu. Uhličitan sodný reagoval s portlanditom za vzniku hydroxidu sodného a uhličitanu vápenatého. Portlandit vznikol reakciou vody s tvrde páleným vápnom.

2.2. Príprava testovacích vzoriek

Testovacie vzorky boli navažované na váhach, na dve desatinné miesta. Najprv sa navážila VP troska, cementárske odprašky a Na_2CO_3 . Následne sa navážilo vodné sklo a voda do nádoby na miešanie, a k týmto zložkám sa pridali navážená VP troska, CKD a Na_2CO_3 . Po pridaní týchto zložiek sa celá zmes premiešala v elektrickej miešačke presne 1 minútu. Po 1 minúte sme pridali piesok s jemnou (PG I), strednou (PG II) a hrubou (PG III) frakciou, a táto zmes sa miešala 2 minúty. Pripravená zmes bola naliata do pripravených foriem. V prípade foriem na meranie zmršťovania alkalicky aktivovanej VP trosky boli pridané do formy kovové kontakty. Formy v tvare kvádra boli najprv poriadne premazané, naplnené do polovice a na 15 sekúnd boli ponechané na zapnutom vibračnom stole. Forma sa ďalej naplnila až po okraj, ktorý sa uhladil pomocou noža na rovnú plochu a znova sa ponechala na zapnutom vibračnom stole 15 sekúnd.

Pripravené vzorky boli na jeden deň ponechané vo formách a prikryté umelohmotnými vreckami. Druhý deň boli vzorky vybrané z foriem a boli uložené do priestoru s vysokou relatívnou vlhkosťou. Boli zhotovené trámiky o rozmeroch $40 \times 40 \times 160$ mm od každej zmesi podľa normy ČSN EN 196-1 a trámiky o rozmeroch $25 \times 25 \times 280$ mm podľa normy ASTM 596.

Boli pripravené zmesi o zložení, ktoré je uvedené v *Tab. 2*. Najprv sa pripravila referenčná vzorka (Ref), ktorá obsahovala vodné sklo, vodu, Na_2CO_3 , piesok a VP trosku. Ďalej sa pripravili zmesi, kde bola nahradená VP troska cementárskymi by-pass odpraškami. Zmesi boli pripravené náhradou trosky s 5, 10, 15, 20 a 25 hm. % cementárskymi by-pass odpraškami.

Tab. 2: Navážky všetkých zložiek vo vzorkách

vzorka	vodné sklo (hm. %)	destil. voda (hm. %)	Na_2CO_3 (hm. %)	VP troska (hm. %)	CKD (hm. %)	piesok		
						PG I (hm. %)	PG II (hm. %)	PG III (hm. %)
Ref	3,48	8,17	2,05	21,57	–	21,57	21,57	21,57
5 % CKD	3,48	8,17	2,05	21,36	0,22	21,57	21,57	21,57
10 % CKD	3,48	8,17	2,05	21,14	0,43	21,57	21,57	21,57
15 % CKD	3,48	8,17	2,05	20,93	0,65	21,57	21,57	21,57
20 % CKD	3,48	8,17	2,05	20,71	0,86	21,57	21,57	21,57
25 % CKD	3,48	8,17	2,05	20,50	1,08	21,57	21,57	21,57

2.3. Pevnosti v ťahu za ohybu a v tlaku

U pripravených vzoriek boli uskutočnené pevnostné skúšky pre zistenie ich mechanických vlastností. Jednalo sa o pevnosť v ťahu za ohybu a pevnosť v tlaku podľa normy ČSN EN 196-1. Tieto skúšky pevnosti sú jednou zo základných mechanických skúšok slúžiacich k posúdeniu finálnych vlastností cementových spojív, preto boli volené i pre účel tejto práce. Jedná sa o deštruktívne skúšky a na jednotlivé stanovenia pevnosti v ťahu za ohybu a pevnosti v tlaku boli použité normované trámiky o rozmeroch $40 \times 40 \times 160$ mm. Behom stanovenia pevnosti v ťahu za ohybu je zisťované napätie, pri ktorom dôjde k porušeniu skúšobného telesa v obyčajnom ťahu za ohybu. Pri stanovení pevnosti v tlaku daného trámiku bola meraná veľkosť napätia dosiahnutá v mieste porušenia pri zániku celistvosti. Táto skúška bola vykonaná na polovici trámiku, ktoré vznikli po vykonaní skúšky v ťahu za ohybu. Polovica trámiku bola umiestnená medzi statickú oceľovú podložku a pohybujúci sa oceľový piest o určitom rozmere a tvare. Po započatí merania dochádza k pohybu piestu smerom dolu a ku vzniku tlakovej sily na povrch materiálu. Meria sa tlaková sila potrebná na porušenie štruktúry daného materiálu. Pevnosť v tlaku sa vypočíta zo vzťahu:

$$\sigma_{tlak} = \frac{F_{max}}{S} \quad (4)$$

kde σ_{tlak} - pevnosť v tlaku, F_{max} - maximálna sila pôsobiaca pri porušení, S – plocha. [25]

Pevnosti jednotlivých trámikov boli merané po 1, 7, 28 a 56 dňoch zrenia pomocou prístroja Destest 3310 od spoločnosti Beton System.

2.4. Meranie zmršťovania alkalicky aktivovanej vysokopecnej trosky

Pri zmršťovaní alkalicky aktivovanej VP trosky sa pozorujú dĺžkové a hmotnostné zmeny. Táto metóda sa vykonáva podľa normy ASTM C596. Po vybratí z foriem pripravených trámikov o rozmeroch $25 \times 25 \times 280$ mm boli uložené do suchého a do mokrého uloženia. Trámiky v suchom uložení boli 28 dní ponechané voľne na vzduchu a trámiky v mokrom uložení boli ponechané 28 dní v mokrom priestranstve s vysokou relatívnou vlhkosťou. Následne po 28 dňoch boli trámiky v mokrom uložení vybrané a taktiež sa ponechali 28 dní voľne na vzduchu. Meranie dĺžkových a hmotnostných zmien sa vykonávalo každý deň o rovnakej hodine. Keďže po 10 dňoch merania boli zmeny dĺžok a hmotností veľmi malé, preto sa meranie vykonávalo po troch dňoch. Po 28 dňoch je zmrštenie minimálne alebo nulové. Zmrštenie trámikov sa meralo na prístroji, ktoré sa skladá z etalonu a dvojstĺpcového oceľového rámu s nastaviteľným horným priečnikom tak, aby vyhovoval dĺžke vzorku a bol osadený digitálnym meradlom o kroku 12,5 mm a s presnosťou 0,001 mm. Na začiatku každého merania je nutné zmerať hodnotu etalonu, ktorá je potrebná na výpočet dĺžkových zmien v %, a následne sa merajú jednotlivé trámiky. Meranie hmotnostných zmien boli merané na váhach na dve desatinné miesta.

2.5. Kalorimetria

Izotermické kalorimetrické meranie umožňuje sledovanie tepelných zmien behom prebiehajúcich chemických reakcií, ktoré sú u anorganických spojív práve tuhnutie a tvrdnutie. Vďaka tomuto môžeme určiť počiatok a koniec tuhnutia a taktiež zistiť vplyv daných prísad. Sledovanie vývoju hydratačného tepla z alkalicky aktivovanej VP trosky, aktivovanej sodným vodným sklom a prídavkami CKD bolo vykonané použitím izotermického mikrokolorimetru TAM Air. Meranie sa vykonávalo pri konštantnej teplote $77\text{ }^{\circ}\text{F} \pm 0,02\text{ } (25\text{ }^{\circ}\text{C})$.

Boli pripravené vialky s objemom 15 ml ($5,3 \cdot 10^{-4}\text{ ft}^3$), do ktorých sa nadávkovalo 4 g VP trosky (Ref). Ďalšie vzorky sa dávkovali po 4 g, pri čom VP troska sa nahradzovala CKD. Po dosiahnutí tepelnej rovnováhy sa nainjektoval aktivátor, ktorý obsahoval VS, vodu, Na_2CO_3 a zmes sa ponechala miešať 3 minúty. Okamžite po nainjektovaní aktivátoru sa zaznamenal vývoj hydratačného tepla ako tok tepla.

2.6. Stanovenie pH

Stanovenie pH sa vykonalo pomocou pH metru S213 Seven Compact duo pH/conductivity od firmy Mettler Toledo. pH meter je vedecké zariadenie na meranie aktivity H^+ iónov vo vodnom roztoku a indikuje kyslosť respektíve zásaditosť roztoku vyjadrenú ako pH. pH meter meria rozdiel elektrického potenciálu medzi pH elektródou a referenčnou elektródou, preto pH meter je niekedy označovaný ako potenciometrický pH meter. [29]

Pomocou pH metru sa sledovalo stúpanie pH roztoku v zásaditých hodnotách. V tomto stanovení sa sledovalo stúpanie pH vo vodnom roztoku Na_2CO_3 po postupnom pridávaní CKD. Odčítanie hodnôt z pH metru sa vykonávalo po 5 minútach.

Stanovenie prebiehalo nasledovne. Do veľkej kadičky sa nalialo presne množstvo vody, ktoré sa použilo do každej zmesi alkalicky aktivovanej VP trosky a tj. 303 g vody + 65,48 g vody z vodného skla. Pridalo sa 76 g Na_2CO_3 , zmeralo sa pH pomocou pH metru a postupne sa pridávalo po 8 g CKD až do 160 g CKD.

2.7. Meranie rozlyvu (minicone)

Meranie rozlyvu sa používa k zisteniu počiatočnej spracovateľnosti zmesi, prípadne k návrhu upravenia vodného súčiniteľa. Boli pripravené všetky zmesi alkalicky aktivovanej VP trosky bez prídavkov CKD (Ref) a s prídavkami CKD podľa Tab 2. Jednotlivé zmesi boli naliate do kužeľovitej formy, položené na rozlyvovom stolíku. Po určitých časových intervaloch bola forma odstránená a pozoroval sa rozlyv malty. Vzorka bola podrobená 15 zátrasom a potom sa odčítal rozlyv zmesi na stupnici, znázornenej na sklenom podstavci stolíku. Meranie sa vykonávalo, dokiaľ nebol rozlyv malty 100 mm (žiadny rozlyv). Táto metóda sa vykonala podľa normy ČSN EN 1015-3.

2.8. Počiatok a koniec tuhnutia

Táto metóda sa meria pomocou Vicatovho prístroja. Vicatov prístroj sa mimo iné používa na meranie počiatku a konca tuhnutia v jednotlivých zmesiach. Stanovenie počiatku a konca tuhnutia je založené na vnikaní ihly do spojivovej zmesi, ktoré sa opakuje, kým nie je dosiahnutá požadovaná hodnota [27]. Stanovanie sa vykonáva podľa normy ČSN EN 196-3.

Na túto metódu sa použili a pripravili pasty z alkalicky aktivovanej VP trosky aktivovanej sodným vodným sklom a uhličitanom sodným bez prídavkov CKD (Ref) a s prídavkami CKD (náhrada VP trosky s 5, 10, 15, 20 a 25 hm. % CKD). Pred začatím merania počiatku a konca tuhnutia bol odmeraný objem vody tak, aby vodný súčiniteľ (w/c) sa rovnal 0,35. Táto hodnota vodného súčiniteľa bola stanovená ako relatívne ideálna pre prácu s pastou s najväčším prídavkom CKD (25 %), keďže vieme, že CKD zvyšujú rýchlosť tuhnutia. Pasty s nižšou hodnotou vodného súčiniteľa ako 0,35 tuhli príliš rýchlo a naopak pasty s vyššou hodnotou vodného súčiniteľa ako 0,35 tuhli príliš pomaly.

Počiatok tuhnutia sa stanovuje na pastách z referenčného zloženia (Ref) a na pastách s prídavkami CKD. Čerstvo namiešaná zmes sa naleje do vopred premazanej formy v tvare prstenca. Ďalej sa Vicatova penetračná ihla, ktorá sa do prstenca spustí, upraví poloha ihly tak, aby bola v styku s povrchom pasty. V tejto polohe sa ponechá 1 až 2 s. Po určitých časových intervaloch sa pohyblivá časť Vicatovho prístroja uvoľní a ihla sa zvisle ponechá preniknúť do pasty. Bod, ktorý môžeme považovať za počiatok tuhnutia pasty je čas, keď vzdialenosť medzi ihlou a podložným sklíčkom je 6 ± 3 mm. [27]

Koniec tuhnutia sa stanovuje na pastách s rovnakým zložením ako pasty na stanovenie počiatku tuhnutia. Vicatov prstenec naplnený pastou, ktorý sme použili pri stanovení počiatku tuhnutia sa obráti a postaví sa pod Vicatovu penetračnú ihlu s nástavcom na určenie konca tuhnutia. Poloha ihly bola upravená tak, aby bola v styku s povrchom kaše a v tejto polohe bola ponechaná 1 až 2 s. Pohyblivá časť Vicatovho prístroja bola uvoľnená a ihla sa ponechala zvisle preniknúť do pasty. Ak po takejto penetrácii bola na povrchu pasty viditeľná len stopa po špičke ihly a nebol viditeľný jej kruhový obvod, bolo tuhnutie pasty považované za ukončené. [27]

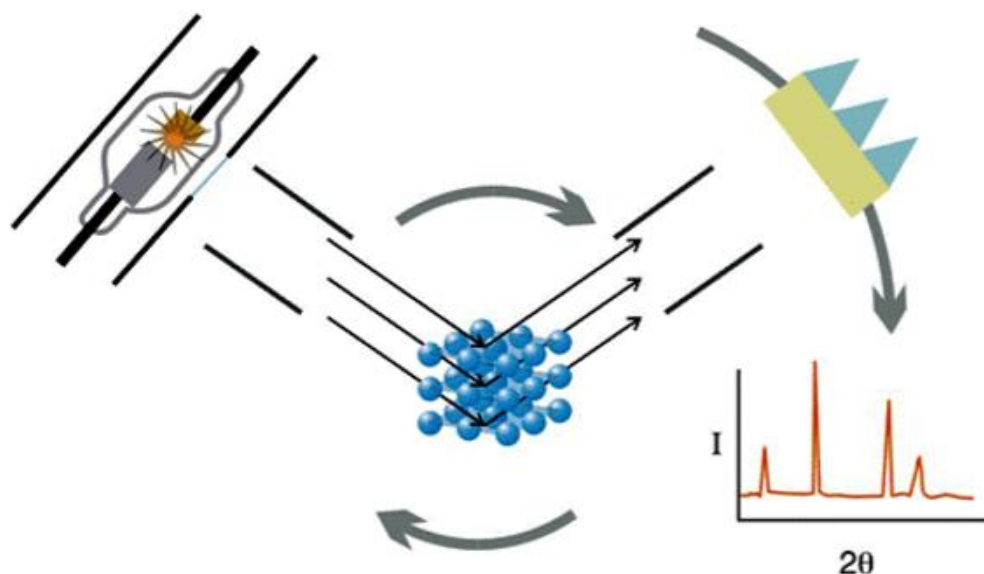
2.9. Röntgenová difrakčná analýza

Röntgenová difrakčná analýza (XRD) je metóda slúžiaca k určovaniu štruktúry pevných látok. Každú pevnú, kryštalickú látku sme schopný identifikovať podľa jedinečného difraktogramu. XRD metóda je založená na princípe difraktometrie a interakcie röntgenového žiarenia (RTG) s elektrónmi atómov. Pomocou pravidelného periodického usporiadania atómov v kryštalickej fáze dochádza po rozptyle a následnej interferencii RTG žiarenia ku vzniku difrakčných maxím (Obr. 6). Poloha, intenzita a tvar maxím závisí na druhu atómu a dokonalosti ich usporiadania v priestore. Pomocou difrakčného obrazca môžeme spätne študovať kryštalické zloženie vzorku a jeho mikroštruktúru. Pri dopade monochromatického röntgenového žiarenia na kryštál dôjde ku difrakcii v prípade, že je splnená Braggová podmienka (rovnica (5)). Pri otáčaní monokryštalu by žiarenie difraktované od určitej sústavy rovín d_{hkl} vytvorilo difrakčný kužeľ o vrcholovom uhle 4θ . Miesto otáčania jedným kryštálom je možné použiť veľmi jemne rozpráškovanú vzorku umiestnenú v kapiláre. Vo veľkom množstve malých kryštálov sa budú vyskytovať všetky smery natočenia rovín vzhľadom k dopadajúcemu žiareniu. Vo smeroch kde je splnená Braggova podmienka dôjde k difrakcii žiarenia.

$$2d_{hkl} \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda \quad (5)$$

kde n – rád reflexie, λ – vlnová dĺžka RTG žiarenia, d_{hkl} – vzdialenosť mriežkových rovín, θ - Braggov uhol.

S využitím znalosti Braggovej rovnice, ktorá charakterizuje difrakciu žiarenia na kryštalickej mriežke, môžeme vypočítať vzdialenosť mriežkových rovín a následne i hodnoty mriežkových parametrov, charakterizujúcich kryštálové sústavy. Pre experimentálne účely bol použitý prístroj Empyrean vyrobený firmou Panalytical. [30, 31]



Obr. 6: Schéma difrakcie RTG lúčov na kryštalickej mriežke [30]

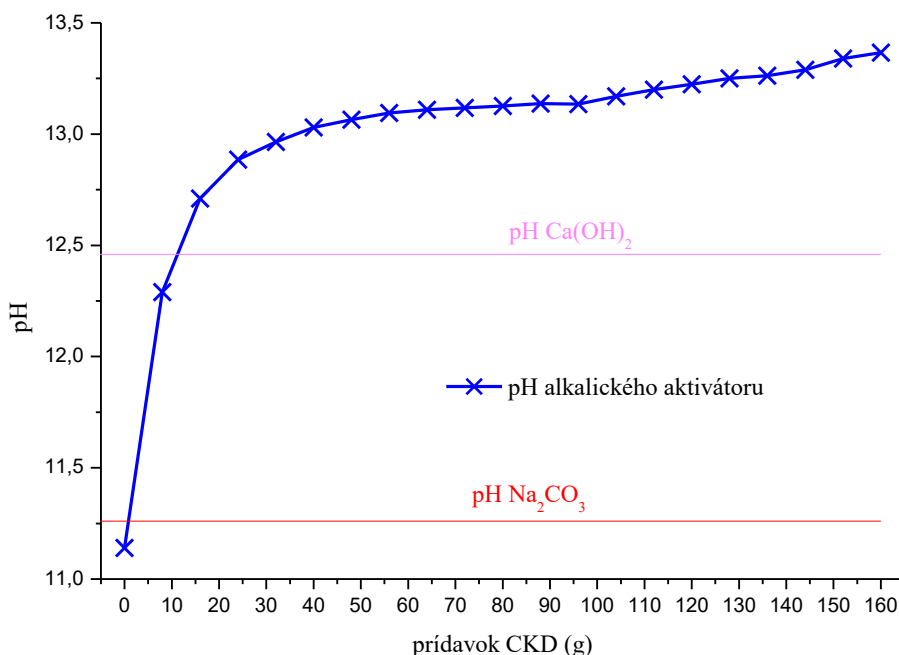
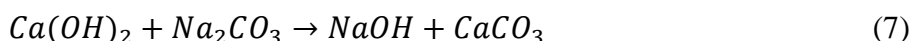
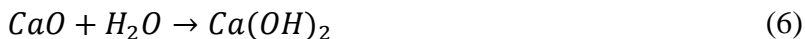
3. VÝSLEDKY A DISKUSIE

V tejto kapitole sú prediskutované a popísané výsledky všetkých stanovení, ktorým boli podrobené vzorky alkalicky aktivovanej VP trosky s prídavkami CKD. Môžeme sledovať vplyv CKD na mechanické vlastnosti, zmršťovanie, na hydratačný proces a na mikroštruktúru.

3.1. Stanovenie pH

Cementárske by-pass odprašky obsahujú vysoké množstvo alkálií a voľného vápna, preto môžeme pomocou CKD zvýšiť pH roztoku, čo má pozitívny vplyv na hydratačný proces VP trosky. Pri nízkom pH, menšom než 11,5 nedochádza u latentne hydraulických látok, ako je VP troska k ich rozpusteniu, pretože sa vytvorí vrstva hlinitokremičitanu na povrchu zrn trosky, ktorá spomalí hydratáciu. Vďaka prídavku Na_2CO_3 ktoré pri kombinácii s vápnom reagujú vzájomnou výmenou Ca^{2+} a OH^- iónov, vytvárajú sodné hydroxidy. Roztok tak vykazuje vysoké pH, čo vedie k rozloženiu depolymerovaného hlinitokremičitanu VP trosky a k následnej hydratácii. [19]

Pomocou pH metru sa sledovalo zvyšovanie pH v roztoku Na_2CO_3 respektíve alkalického aktivátoru v závislosti na prídavku CKD. Z grafu na Obr. 7 je možné vidieť, že Na_2CO_3 vo vode má pH 11,26 [34], čo je menej ako 11,5. Z grafu je taktiež viditeľné, že portlandit ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) má vo vode pH 12,5 [34], čo je vyššie pH ako má samotný Na_2CO_3 vo vode. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ vzniká po reakcii vody s voľným vápnom, ktorý sa nachádza v CKD (viz rovnica (6)). Ďalej z Obr. 7 môžeme vidieť, že už po pridaní cca 4 g CKD sa pH zvýšilo a presiahlo hranicu 11,5. Preto môžeme usúdiť, že s prídavkami CKD sa zvyšuje pH roztoku, keďže z voľného vápna vzniká portlandit (viz rovnica (6)) a následne reakciou portlanditu s Na_2CO_3 vzniká NaOH (viz rovnica (7)), čím sa zvyšuje pH, čo má pozitívny vplyv na hydratačný proces VP trosky.



Obr. 7: Meranie pH alkalického aktivátoru v závislosti na prídavkoch CKD

3.2. Pevnosť v ťahu za ohybu a pevnosť v tlaku

Výsledné mechanické vlastnosti vzoriek alkalicky aktivovanej VP trosky s prídavkami CKD sú zobrazené v *Tab. 3* a *Tab. 4*. Grafy na *Obr. 8* a *Obr. 9* zobrazujú vývoj pevnosti v ťahu za ohybu a pevnosti v tlaku počas 56 dní zrenia. V oboch grafoch môžeme pozorovať zvyšovanie pevnosti v závislosti na čase.

V 1. deň je viditeľné, že s prídavkami CKD vo vzorkách nevedlo k príliš veľkým zmenám v pevnosti v ťahu za ohybu, ani u pevnosti v tlaku. V 7. deň sa pevnosti v ťahu za ohybu, ani v tlaku tiež príliš nemenili, ale vzorka s 25 % CKD sa výraznejšie vychýľovala z trendu ostatných vzoriek. V 28. deň vzorky s obsahom CKD prevýšili pevnosti v ťahu za ohybu aj pevnosti v tlaku vzorky Ref, čím môžeme usúdiť, že zvyšovaním CKD v alkalicky aktivovanej VP troske sa zvyšuje pevnosť v ťahu za ohybu i v tlaku. Toto tvrdenie nepotvrďuje vzorka s 25 % CKD, keďže sa vychýľuje z trendu ostatných vzoriek. V 56. deň v prípade pevnosti v ťahu za ohybu nastal nárast pevnosti oproti 28. dňu. Z grafu na *Obr. 8* môžeme vidieť pokles pevnosti vzoriek s prídavkami CKD v ťahu za ohybu v 56. deň, no vysoké hodnoty smerodajných odchýliek (σ) poukazujú na fakt, že pokles pevnosti nenastal a vzorky s prídavkami CKD mali rovnaké pevnosti v ťahu za ohybu ako Ref. Pevnosť v tlaku sa 56. deň zvýšila oproti 28. dňu, no pohybovali sa okolo hodnoty Ref.

Vo výsledku môžeme usúdiť, že došlo k 7–22 % navýšeniu pevnosti v ťahu za ohybu a 5–10 % navýšeniu pevnosti v tlaku u vzoriek s prídavkami CKD. Toto tvrdenie nepotvrďuje vzorka s 25 % CKD, keďže sa vychýľuje z trendu ostatných vzoriek. Táto skutočnosť mohla nastať pri príprave testovacích vzoriek, keďže CKD urýchľujú hydratačný proces, tým sa zhoršila manipulácia s touto vzorkou a malta nepretiekla do celého objemu formy a vznikli vzduchové bubliny, ktoré mali za následok zníženie pevnosti.

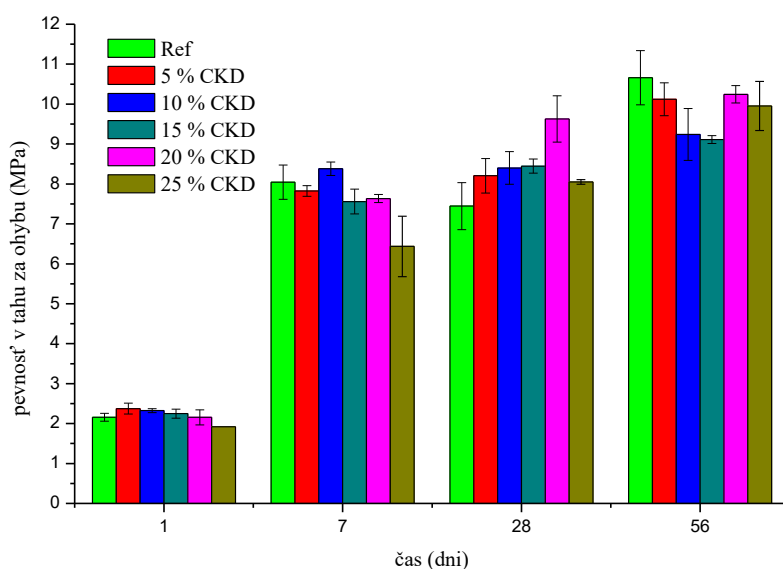
S obsahom CKD vo vzorkách súvisí práve zvýšenie pevnosti v ťahu za ohybu, aj pevnosť v tlaku, kvôli tvorbe NaOH, ktorý ďalej alkalicky aktivoval VP trosku a podporil tvorbu CSH gélu. NaOH sa vytvoril z reakcie voľného vápna (obsiahnutom v CKD) s Na_2CO_3 (viz rovnice (6) a (7)). Keďže prídavky CKD vo vzorkách mali tendenciu zvyšovať pevnosť vo vzorkách, preto musíme očakávať menšiu kompenzáciu zmrštenia.

Tab. 3: Priemerné hodnoty pevnosti v ťahu za ohybu a smerodajné odchýlky pre alkalicky aktivovanú VP trosku s prídavkami CKD

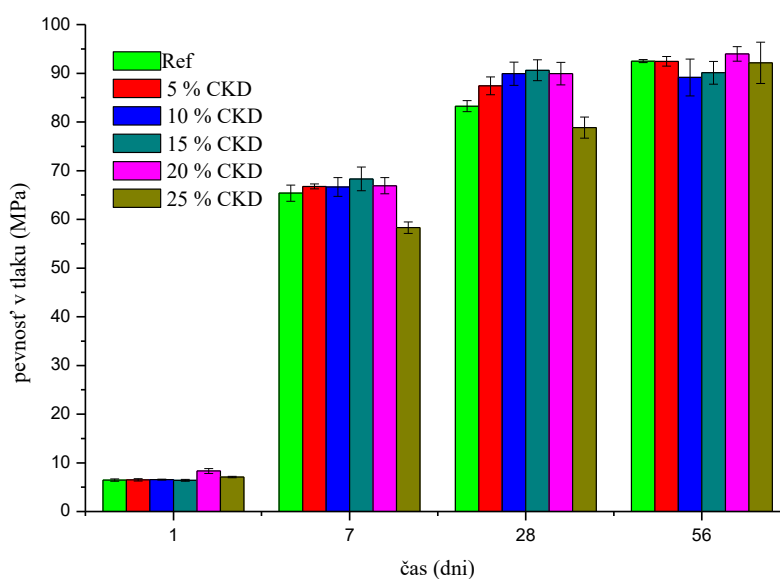
vzorka	1. deň		7. deň		28. deň		56. deň	
	σ_{ohyb} [MPa]	σ [MPa]	σ_{ohyb} [MPa]	σ [MPa]	σ_{ohyb} [MPa]	σ [MPa]	σ_{ohyb} [MPa]	σ [MPa]
Ref	2,2	0,1	8,1	0,4	7,5	0,6	10,7	0,7
5 % CKD	2,4	0,1	7,8	0,1	8,2	0,4	10,1	0,4
10 % CKD	2,3	0,1	8,4	0,2	8,4	0,4	9,2	0,7
15 % CKD	2,3	0,1	7,6	0,3	8,5	0,2	9,1	0,1
20 % CKD	2,2	0,2	7,6	0,1	9,6	0,6	10,3	0,2
25 % CKD	1,9	–	6,4	0,8	8,1	0,1	10,0	0,6

Tab. 4: Priemerné hodnoty pevnosti v tlaku a smerodajné odchýlky pre alkalicky aktivovanú VP trosku s prídavkami CKD

vzorka	1. deň		7. deň		28. deň		56. deň	
	σ_{tlak} [MPa]	σ [MPa]	σ_{tlak} [MPa]	σ [MPa]	σ_{tlak} [MPa]	σ [MPa]	σ_{tlak} [MPa]	σ [MPa]
Ref	6,5	0,2	65,4	1,7	83,3	1,1	92,5	0,3
5 % CKD	6,5	0,3	66,8	0,5	87,4	1,8	92,5	1,0
10 % CKD	6,5	0,1	66,6	1,9	89,9	2,4	89,1	3,8
15 % CKD	6,4	0,2	68,3	2,4	90,6	2,1	90,1	2,3
20 % CKD	8,3	0,5	66,9	1,7	90,0	2,3	94,0	1,5
25 % CKD	7,1	0,1	58,3	1,2	78,8	2,2	92,1	4,3



Obr. 8: Pevnosť v ťahu za ohybu pre alkalicky aktivovanú VP trosku s prídavkami CKD v priebehu 56 dní

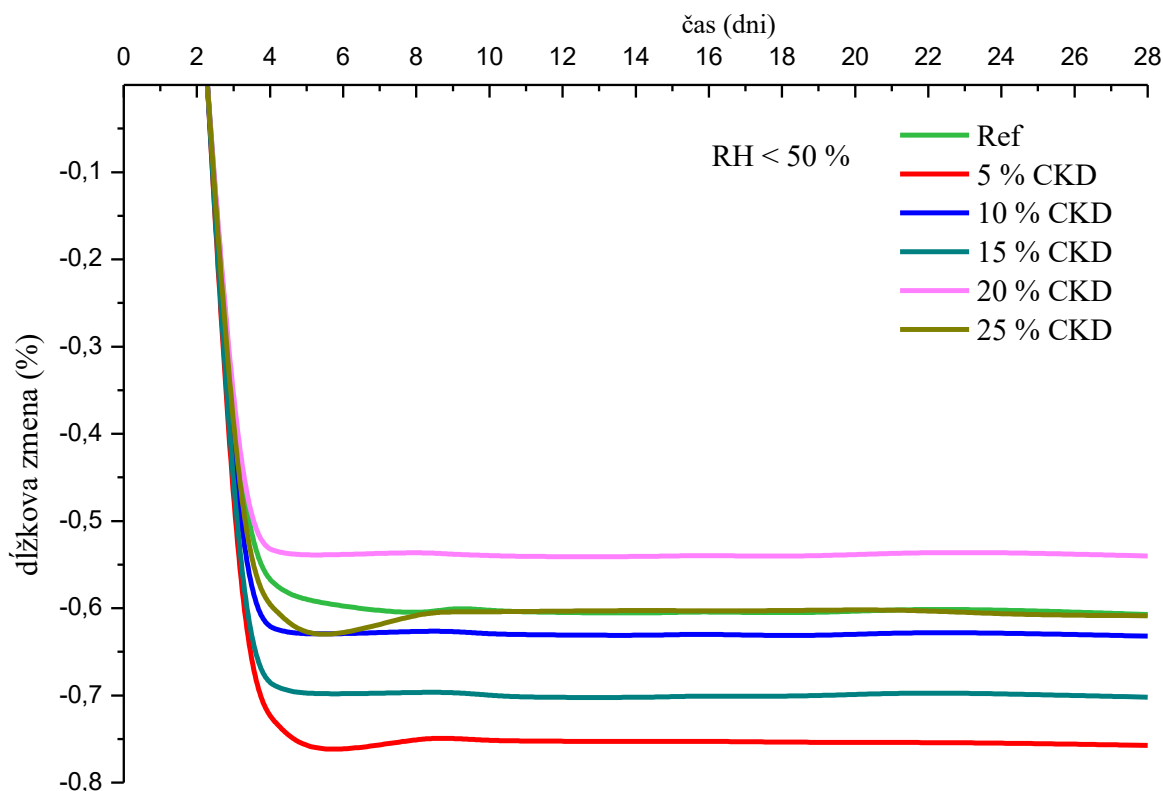


Obr. 9: Pevnosť v tlaku pre alkalicky aktivovanú VP trosku s prídavkami CKD v priebehu 56 dní

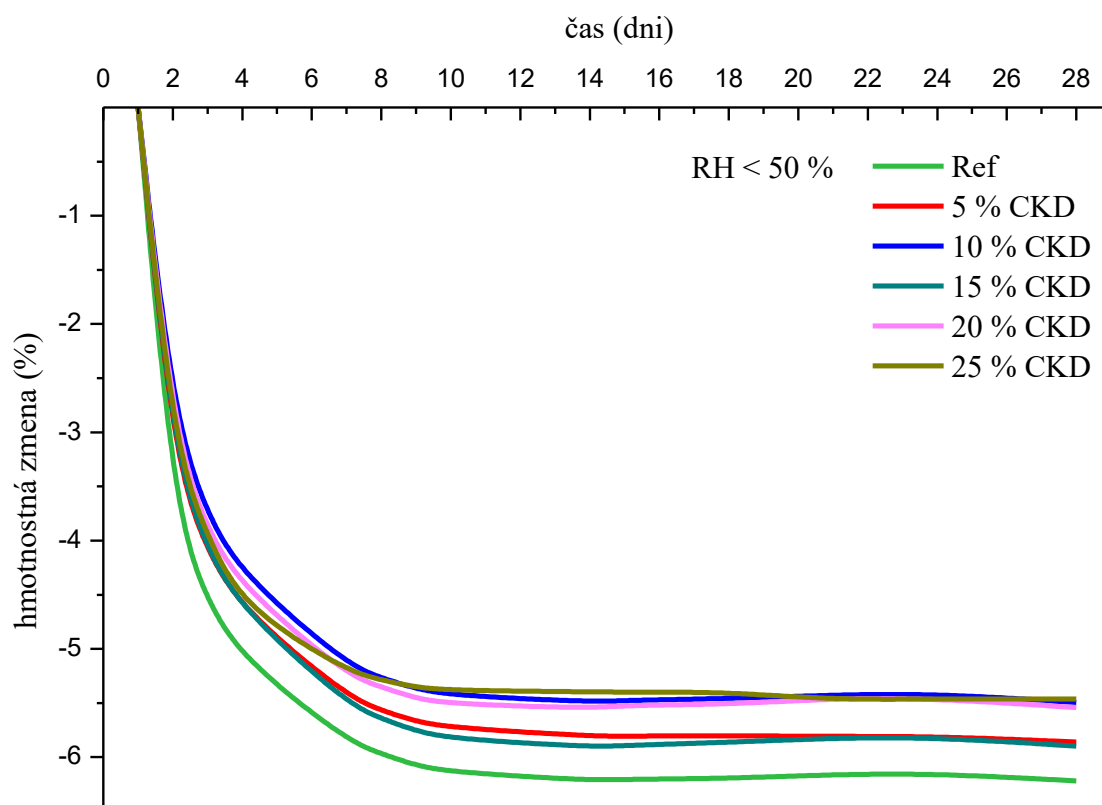
3.3. Meranie zmršťovania alkalicky aktivovanej vysokopecnej trosky

Táto metóda merania sa vykonávala 28 dní v suchom uložení, pričom sa stanovila dĺžková a hmotnostná zmena alkalicky aktivovanej VP trosky s prídavkami CKD. Dĺžkovú zmenu zobrazuje *Obr. 10* a hmotnostnú zmenu zobrazuje *Obr. 11*. Ďalšie meranie dĺžkovej a hmotnostnej zmeny alkalicky aktivovanej VP trosky s prídavkami CKD sa vykonávalo 1. až 28. deň v mokrom uložení ($RH > 95 \%$) a 29. až 56. deň v suchom uložení ($RH < 50 \%$). Dĺžkovú zmenu zobrazuje *Obr. 12* a hmotnostnú zmenu predstavuje *Obr. 13*.

Z *Obr. 10* môžeme pozorovať, že v suchom uložení ($RH < 50 \%$) sme nedosiahli žiadanej kompenzácie zmrštenia v prípade použitia alkalicky aktivovanej VP trosky s prídavkami 5 %, 10 % a 15 % CKD. Vzorka s 25 % CKD vykazuje rovnaké zmrštenie ako Ref, no vzorka s 20 % CKD vykazuje kompenzáciu zmrštenia vysychaním, ktorá činí 11 % redukciu. V prípade 20 % CKD v alkalicky aktivovanej VP troske sa vytvorilo dostatočné množstvo portlanditu ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), čo viedlo k nárastu objemu (expanzii), ktoré kompenzuje zmrštenie vysychaním. V prípade 25 % CKD nedošlo ku kompenzácií zmrštenia z dôvodu rýchleho tuhnutia tejto vzorky (viz kap. 3.6.), kde dochádzalo k lokálnym stratám vody, preto dochádzalo k malej homogenite a zlej spracovateľnosti (viz kap. 3.5.). $\text{Ca}(\text{OH})_2$ vznikol reakciou tvrdo páleného vápna, obsiahnutý v CKD, spolu s vodou podľa rovnice (6). Keďže z kapitoly pevnosti (viz kap. 3.2.) môžeme vidieť nárast pevnosti v tlaku i v ťahu za ohybu s prídavkami CKD, môžeme usúdiť, že sa vytvorilo viac CSH gélu a preto nedochádza k odpareniu voľnej vody (zmršťovaniu vysychaním), ktorá sa zúčastnila tvorby CSH gélu. Toto tvrdenie potvrdzuje graf na *Obr. 11*, kde môžeme pozorovať pokles zmeny hmotnosti vzoriek alkalicky aktivovanej VP trosky s prídavkami CKD oproti Ref.



Obr. 10: Dĺžkové zmeny alkalicky aktivovanej VP trosky s prídavkami CKD v suchom prostredí



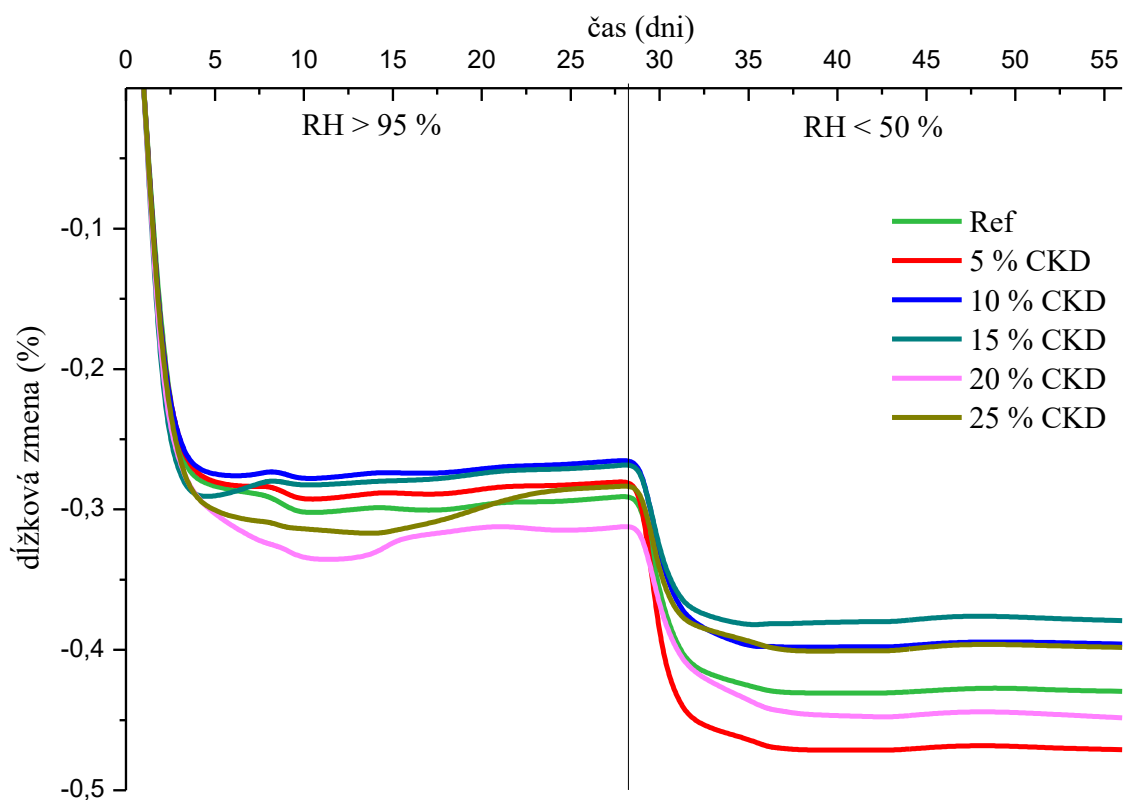
Obr. 11: Hmotnostné zmeny alkalicky aktivovanej VP trosky s prídavkami CKD v suchom uložení

Z grafu na Obr. 12 môžeme pozorovať trend zmršťovania vysychaním, alkalicky aktivovanej VP trosky s prídavkami CKD, ako dĺžkovú zmenu 1. až 28. deň v mokrom uložení, kde relatívna vlhkosť bola nad 95 %. Prvé tri dni vidíme, že zmrštenie prudko narástlo, no po troch dňoch ostalo relatívne konštantné. Veľkú zmenu môžeme pozorovať v 28. deň, kedy sa zmenilo mokré uložení na suché s relatívnou vlhkosťou pod 50 %. Taktiež dĺžková zmena vzoriek klesá pár dní a potom sa stabilizuje.

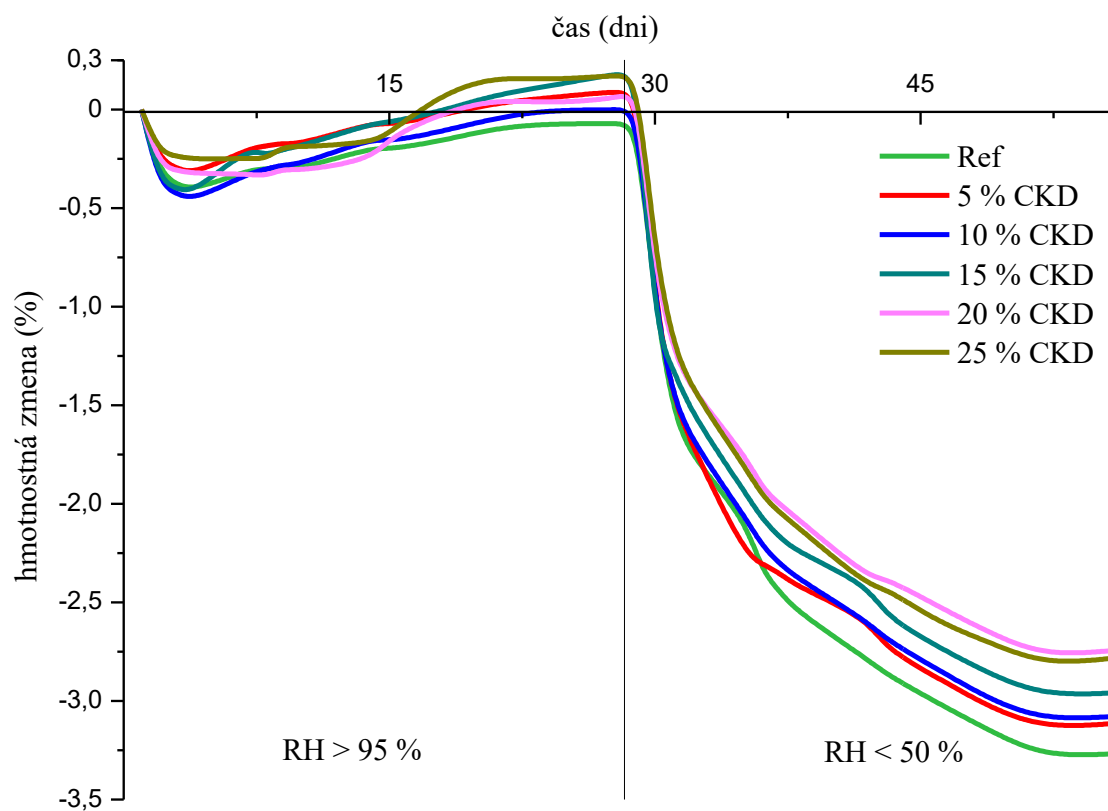
Ak porovnáme Obr. 9 a Obr. 12 vidíme, že trend kriviek na Obr. 9 klesá na nižšiu hodnotu viac ako trend kriviek na Obr. 12. Môžeme usúdiť, že mokré uložení má lepší vplyv na kompenzáciu zmršťovania vysychaním, pretože v mokrom uložení nedochádza k odpareniu voľnej vody (zmršteniu vysychaním) zo vzorky. Toto tvrdenie podporuje aj graf na Obr. 13, kde môžeme vidieť v 1. až 28. deň veľmi malú zmenu hmotnosti, v 4. deň môžeme pozorovať pokles zmeny hmotnosti až dokonca expanziu vzorky.

Čo sa týka kompenzácie zmrštenia pomocou CKD v alkalicky aktivovanej VP troske, v mokrom uložení ($RH > 95\%$), môžeme usúdiť, že nastala redukcia zmrštenia u vzoriek s 5 %, 15 %, 25 % CKD, no najväčšia redukcia nastala vo vzorke s 10 % CKD. V prípade vzorky s 20 % CKD v mokrom uložení po 28 dňoch môžeme usúdiť, že sa vytvorilo viac NaOH ako $\text{Ca}(\text{OH})_2$, čo podporilo alkalickú aktiváciu VP trosky, a preto sa zlepšila pevnosť a nedošlo k redukcii zmrštenia.

V 56. deň v suchom uložení ($RH < 50\%$) vidíme, že u vzoriek s 10 %, 15 % a 25 % CKD v alkalicky aktivovanej VP troske došlo k redukcii zmrštenia pomocou $\text{Ca}(\text{OH})_2$, no v prípade vzoriek s 5 % a 20 % CKD nedošlo k redukcii.



Obr. 12: Délkové zmeny alkalicky aktivovanej VP trosky s prídavkami CKD v mokrom uložení 1. až 28. deň a 29. až 56. deň v suchom uložení



Obr. 13: Hmotnostné zmeny alkalicky aktivovanej VP trosky s prídavkami CKD v mokrom uložení 1. až 28. deň a 29. až 56. deň v suchom uložení

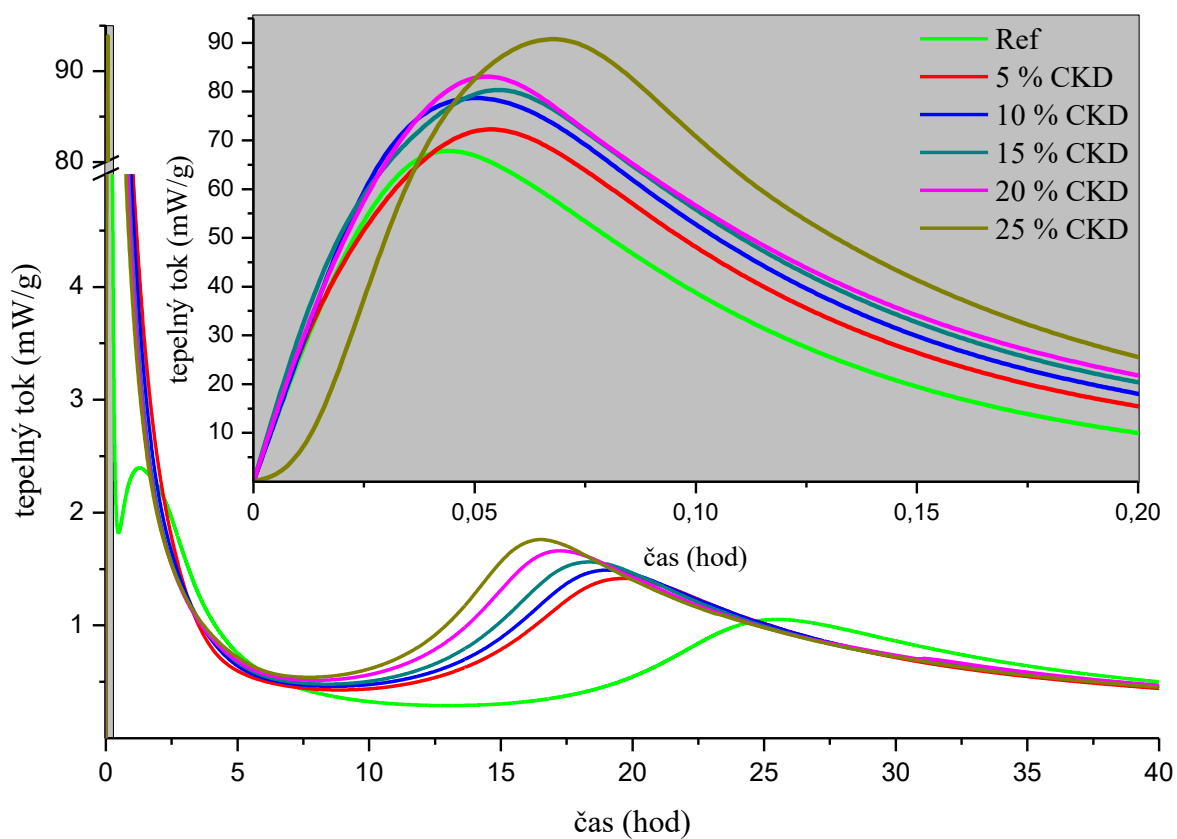
3.4. Kalorimetria

Sledovanie mechanických a ďalších vlastností alkalicky aktivovanej VP trosky s prídavkami CKD bolo tiež doplnené izotermickou kalorimetriou. Získané výsledky sú uvedené v grafoch na *Obr. 14* a *Obr. 15*. Z grafu na *Obr. 14* je viditeľné, že sa objavujú dva píky: jeden predindukčnou periódou a jeden po indukčnej perióde. Prvý pík v predindukčnej perióde odpovedá rozpúšťaniu VP trosky a tvorbe primárneho CSH gélu. Potom nastáva indukčná perióda a následne nastáva tvorba sekundárneho CSH gélu, ktorej odpovedá druhý pík. Za maximom druhého píku už rýchlosť uvoľňovania tepla iba klesá. Tento typ kriviek tvarovo pripomína krivky charakterizujúce vývoj hydratačného tepla pri hydratácii bežného portlandského cementu. [26]

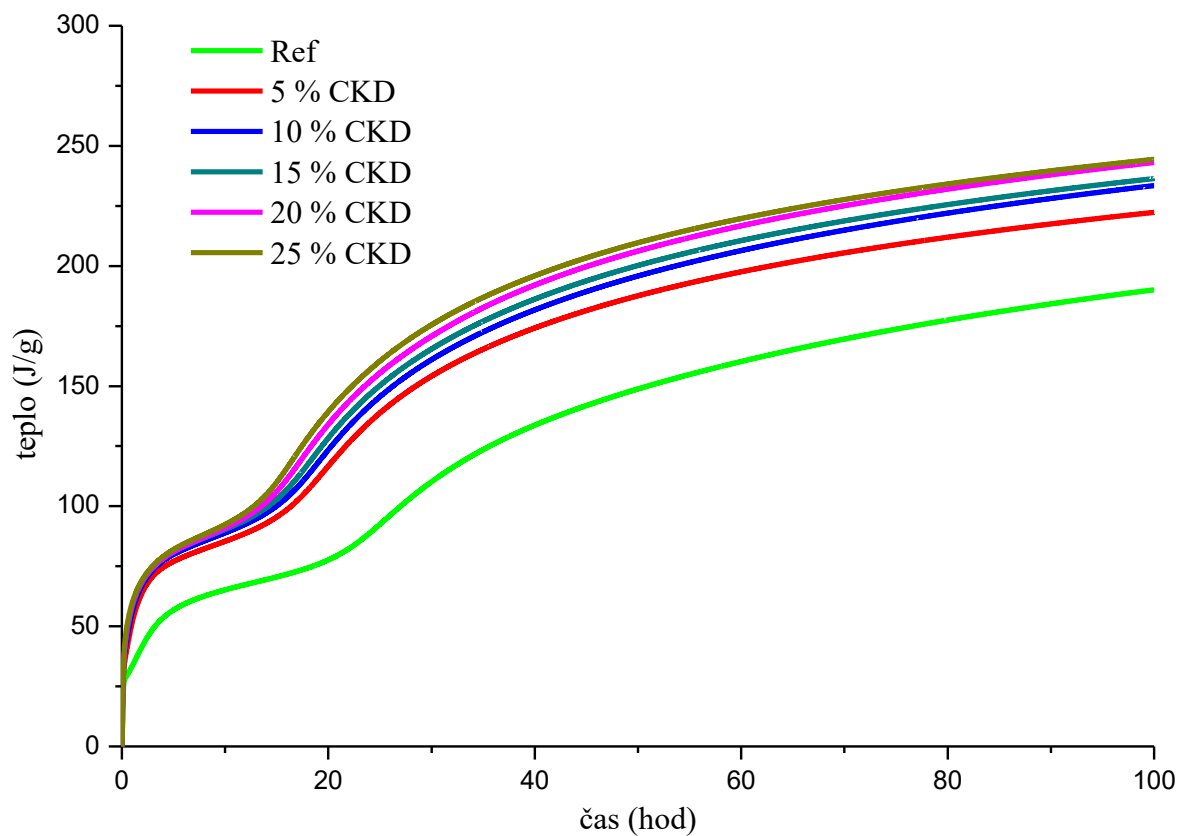
Z grafu na *Obr. 14* môžeme vidieť, že najväčšie uvoľnenie tepla nastáva cca v 3. minúte merania na prvom píku v predindukčnej perióde, kde vzorky s prídavkami CKD majú vyššie uvoľnenie tepla ako Ref. To znamená, že dochádza k vyššiemu rozpúšťaniu trosky a vyššej tvorbe primárneho CSH gélu vo vzorkách s prídavkami CKD, keďže vieme, že voľné vápno obsiahnuté v CKD vytvára NaOH podľa rovníc (6) a (7), NaOH reakciou s troskou vytvára CSH gél, čím sa zlepšujú pevnosti v ťahu za ohybu a v tlaku (viz kap 3.2). V prípade druhého píku môžeme pozorovať trend, čím viac vzorka obsahuje CKD tým uvoľňuje viac tepla respektíve vytvára sa viac a rýchlejšie sekundárny CSH gél ako v Ref. Túto skutočnosť môžeme rovnako odôvodniť ako tvorbu väčšieho množstva primárneho CSH gélu.

Z grafu na *Obr. 15* môžeme vidieť, že sa uvoľňuje teplo v závislosti na čase. Taktiež môžeme pozorovať, že vzorky s prídavkami CKD majú väčšie uvoľnenie tepla ako Ref, z dôvodu tvorby väčšieho množstva CSH gélu, čím sa zvyšujú pevnosti v ťahu za ohybu a v tlaku (viz kap. 3.2).

Vo všeobecnosti môžeme usúdiť, že čím viac CKD vzorka obsahuje, tým viac sa uvoľňuje tepla. Toto môže byť spôsobené uvoľnením tepla alkáliami, ktoré obsahujú CKD. Taktiež to môže byť spôsobené hydrataciou voľného vápna (obsiahnutého v CKD) za vzniku portlanditu (viz rovnica (6)), ktorý kompenzuje zmrštenie (viz kap. 3.3). Táto reakcia je sprevádzaná veľkým uvoľnením tepla, no najväčšie uvoľnenie tepla predstavuje hydratacia CSH gélu. Z grafov je viditeľné, čím viac vzorka obsahuje CKD, tým viac sa uvoľňuje tepla, čiže vzniká väčšie množstvo CSH gélu, čím sa zvyšujú pevnosti v ťahu za ohybu a v tlaku (viz kap. 3.2).



Obr. 14: Vplyv CKD na tepelný tok pri hydratácii alkalicky aktivovanej VP trosky



Obr. 15: Vplyv CKD na celkové uvoľnené teplo behom hydratácie alkalicky aktivovanej VP trosky

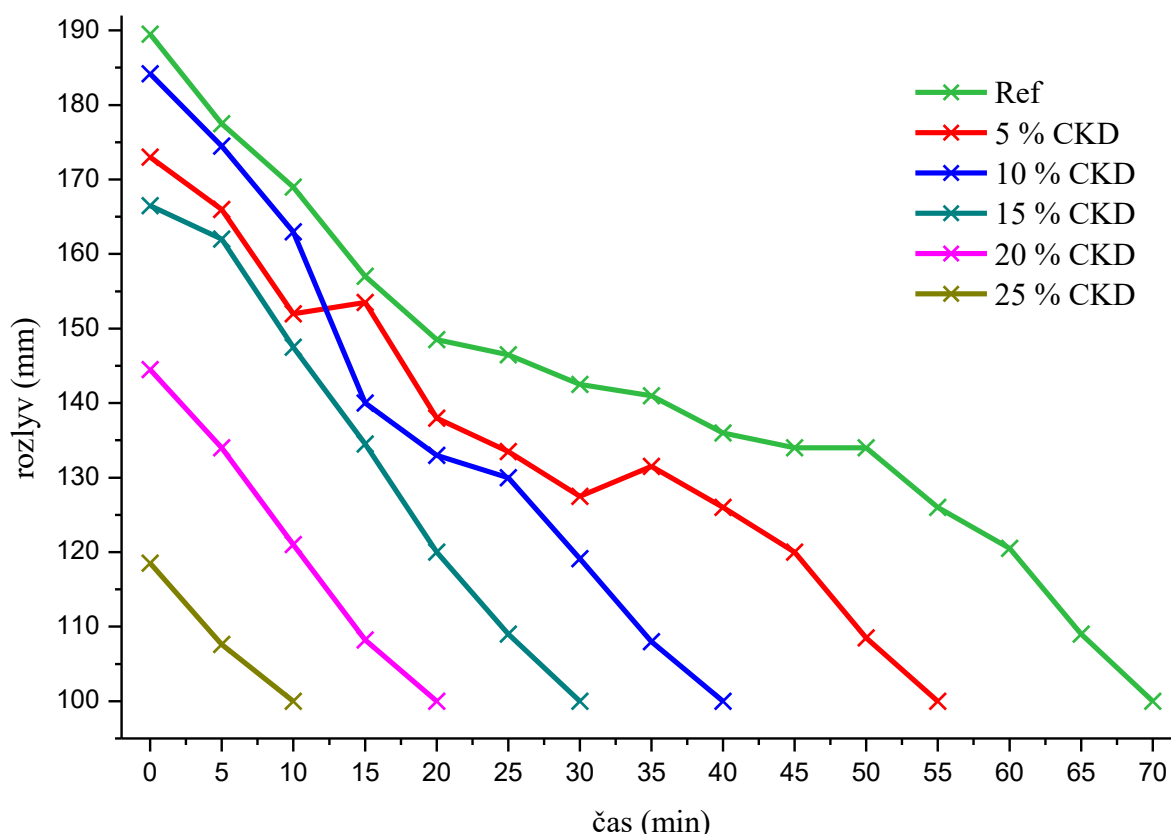
3.5. Meranie rozlyvu

Vplyv prídavku CKD do alkalicky aktivovanej VP trosky na spracovateľnosť týchto mált, ako priemer koláču vzniknutého rozlyvom malty, v tvare kužeľu, po 15 zátrasoch zobrazujú grafy z *Obr. 16* a *Obr. 17*. V grafu na *Obr. 16* je zobrazený rozlyv mált alkalicky aktivovanej VP trosky s prídavkami CKD v závislosti na čase. Na tomto grafe môžeme pozorovať klesajúci trend všetkých kriviek, čiže sa znižuje rozlyv mált v čase. Taktiež môžeme pozorovať, že so zvyšujúcim sa prídavkom CKD sa znižuje rozlyv malty. V prípade krivky 5 % a 10 % CKD došlo pravdepodobne k nepresnostiam merania. Meranie rozlyvu mált sa meralo do 100 mm rozlyvu (žiaden rozlyv).

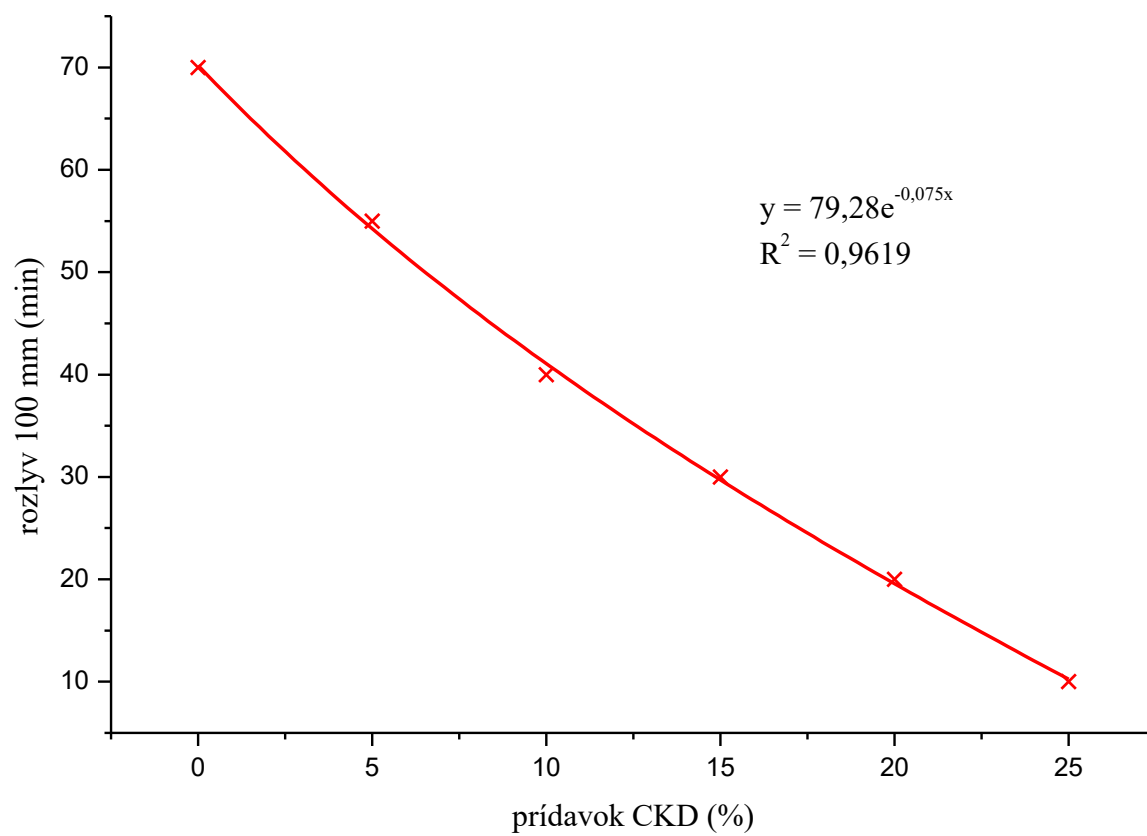
Na *Obr. 17* je zobrazená závislosť stanovených rozlyvov (100 mm) alkalicky aktivovanej VP trosky na prídavku CKD (náhrada VP trosky s CKD). Môžeme vidieť klesajúci trend krivky, ktorý popisuje exponenciálna rovnica s hodnotou spoľahlivosti v druhej odmocnine (R^2) 0,9619:

$$y = 79,28 \cdot e^{-0,075x} \quad (8)$$

Z týchto grafov na *Obr. 16* a *Obr. 17* je viditeľné, že spracovateľnosť mált alkalicky aktivovanej VP trosky sa zhoršuje po prídavku CKD. Najhoršia spracovateľnosť je po nahradení VP trosky s 25 % CKD, pretože z CaO (obsiahnutom v CKD) pri hydratácii vzniká portlandit s hexagonálnou štruktúrou (viz rovnica (6)), ktorý má veľký objem, a preto spomaľuje rozlyv a zhoršuje spracovateľnosť.



Obr. 16: Meranie rozlyvu alkalicky aktivovanej VP trosky s prídavkami CKD v závislosti na čase



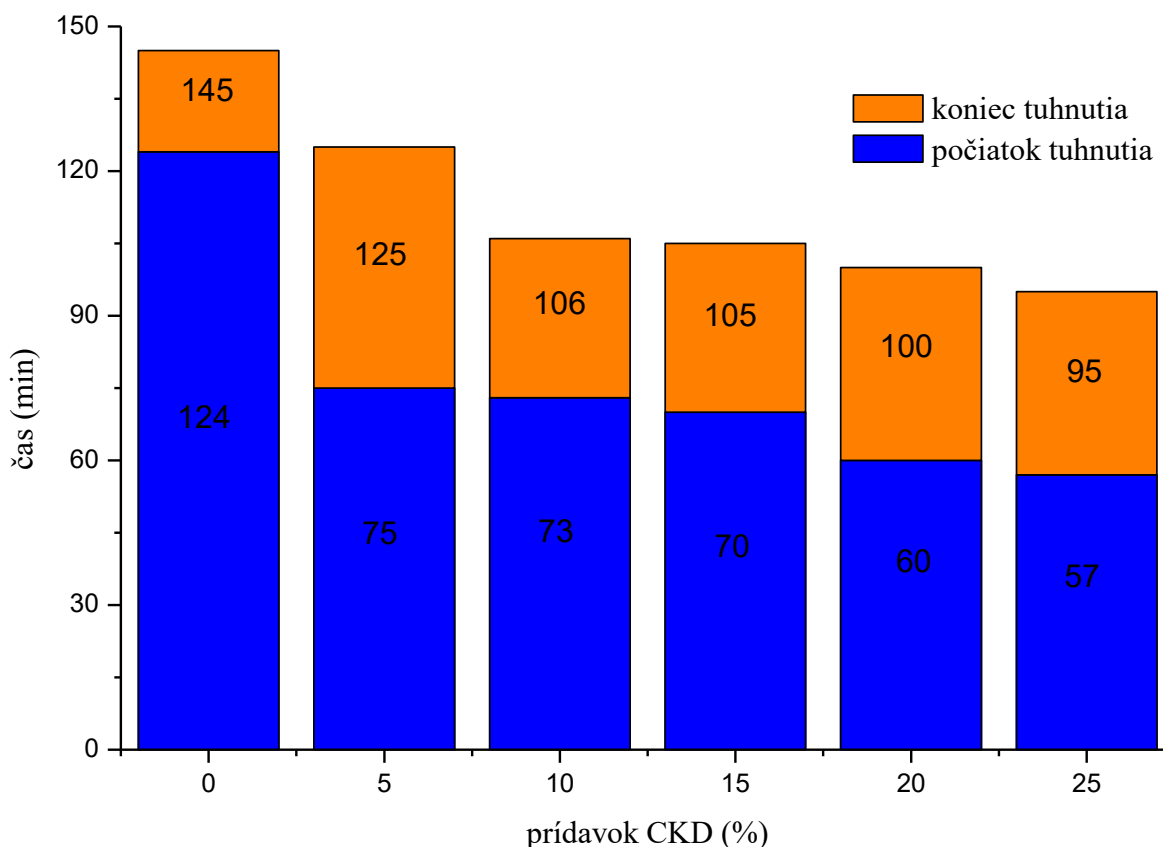
Obr. 17: Stanovenie rozlyvu 100 mm alkalicky aktivovanej VP trosky v závislosti na prídavkoch CKD

3.6. Počiatok a koniec tuhnutia

Vplyv prídavku CKD v alkalicky aktivovanej VP troske na počiatok a koniec tuhnutia bol sledovaný na pastách, a to klasickou metódou pomocou Vicatovho prístroja. Pre túto metódu je dôležité si stanoviť vodný súčiniteľ (w/c), ktorý bol stanovený na 0,35. Táto hodnota w/c bola stanovená ako relatívne ideálna pre prácu s pastou s najväčším prídavkom CKD (25 %).

Z grafu na *Obr. 18* je viditeľné, že najrýchlejšie tuhla pasta s 25 % CKD a najpomalšie tuhla pasta bez prídavkov CKD. Preto môžeme usúdiť, že počiatok tuhnutia alkalicky aktivovanej VP trosky sa znižuje s prídavkami CKD. Obdobný trend je tiež pozorovaný pre koniec tuhnutia. Tento trend je spôsobený urýchlením hydratačného procesu a uvoľnenia tepla alkáliami, ktoré obsahujú CKD.

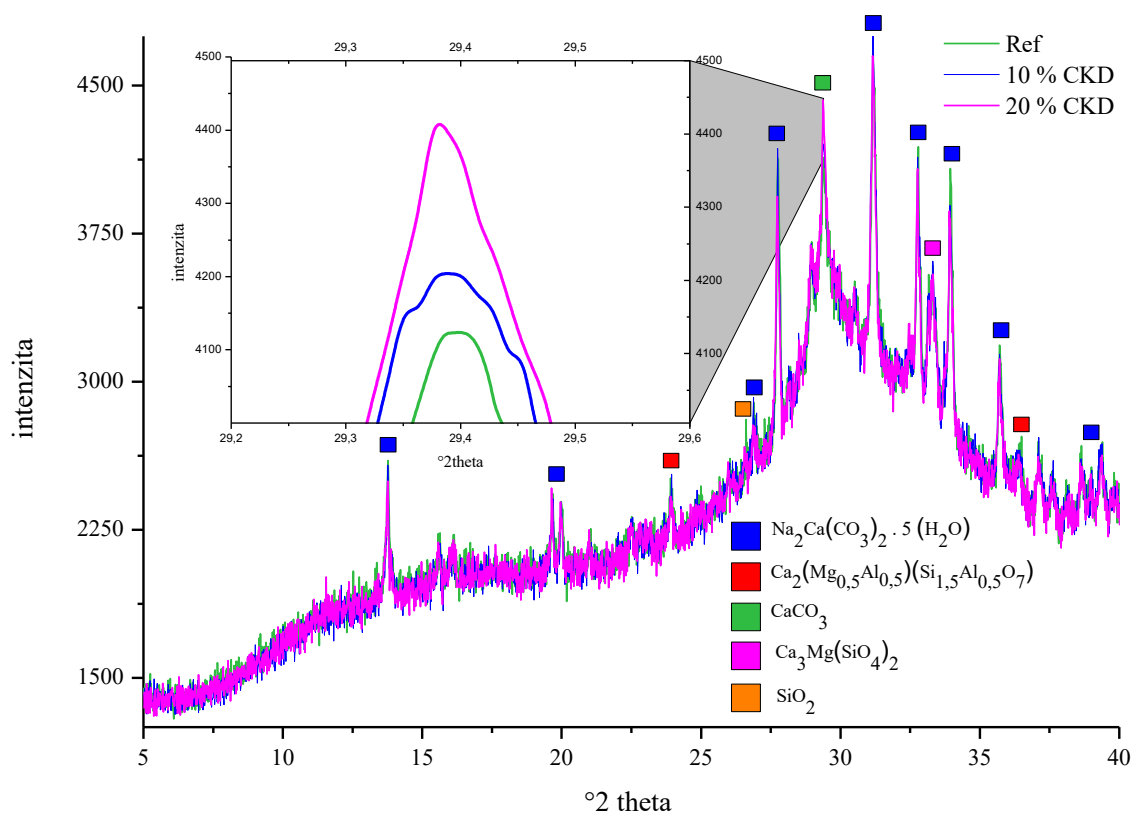
Taktiež môžeme pozorovať podobnosť rýchlosti tuhnutia s predošlou kapitolou kalorimetria (viz kap. 3.4), pretože hydratačné teplo úzko súvisí s rýchlosťou hydratačnej reakcie danej vzorky a jej dobou tuhnutia.



Obr. 18: Vplyv CKD na počiatok a koniec tuhnutia alkalicky aktivovanej VP trosky

3.7. Röntgenová difrakčná analýza

Na štúdium mikroštruktúry alkalicky aktivovanej VP trosky a ich zmien vplyvom CKD sa použila XRD metóda. Meranie sa vykonalo po 7 dňoch hydratácie, po tomto čase sa vytvorili všetky hydratačné zložky. Z výsledkov XRD na Obr. 19 môžeme vidieť zloženie pást alkalicky aktivovanej VP trosky bez prídavkov CKD a s prídavkami CKD. Majoritnú zložku predstavuje gaylusit ($\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2 \cdot 5(\text{H}_2\text{O})$), ktorý vznikol karbonatáciou vzorky. Ďalej vzorky obsahujú akermanit-gehlenit ($\text{Ca}_2\text{Mg}_{0,5}\text{Al}_{0,5}\text{Si}_{1,5}\text{Al}_{0,5}\text{O}_7$), kalcit (CaCO_3) a merwinít ($\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$). Najmenšiu zložku tvoril kremeň (SiO_2). Obr. 19 zobrazuje zmenu zloženia alkalicky aktivovanej VP trosky bez prídavkov a s prídavkami CKD. Môžeme pozorovať, že gaylusit, kremeň a kryštalické zložky VP trosky (viz kap. 2.1.1) akermanit-gehlenit a merwinít sa vôbec nemenia s ohľadom na nahradzovanie VP trosky s CKD, no mení sa obsah kalcitu. So zvyšujúcim sa prídavkom CKD sa zvyšuje množstvo kalcitu. Toto tvrdenie podporuje rovnica (6) a (7), z ktorých vidíme tvorbu kalcitu z CaO a Na_2CO_3 .



Obr. 19: Záznam röntgenogramu alkalicky aktivovanej VP trosky s prídavkami CKD a približený pik kalcitu (CaCO_3)

4. ZÁVER

Cieľom tejto bakalárskej práce bolo preštudovať možnosti využitia cementárskych by-pass odpraškov v alkalicky aktivovanej VP troske. To by mohlo otvoriť cestu k uplatneniu nebezpečného technologického odpadu s nízkou až takmer nulovou cenou, ktorý má škodlivé účinky na životné prostredie, ale taktiež by to znamenalo úspory energií a prírodných surovín súvisiacich s výrobou bežných spojív na báze portlandského slinku. Alkalicky aktivovaná VP troska je bezcementové spojivo, ktoré sa javí ako alternatíva náhrady spojiva z portlandského slinku. Nevýhodou materiálu na báze alkalicky aktivovanej VP trosky je ich vysoká cena daná predovšetkým nákladným alkalickým aktivátorom a vysoké autogenné vysychanie i zmršťovanie vplyvom vysychania, ktoré nadobúda niekoľkonásobne vyššie hodnoty ako u materiálu na báze portlandského slinku.

V tejto práci sa sledoval vplyv prídavkov CKD na alkalicky aktivovanú VP trosku, ktorá bola aktivovaná sodným vodným sklom s Na_2CO_3 . Konkrétne sa sledovali mechanické vlastnosti ako pevnosť v tlaku, pevnosť v ťahu za ohybu a zmršťovanie. Ďalej sa sledoval vplyv CKD na hydratačný proces a na mikroštruktúru. Testovali sa zmesi alkalicky aktivovanej VP trosky, ktorá sa nahradzovala s 5, 10, 15, 20 a 25 hm. % CKD. Tieto zmesi alkalicky aktivovanej VP trosky s prídavkami CKD sa porovnávali s referenčnou vzorkou alkalicky aktivovanej VP trosky. V prvej časti sa zisťoval vplyv CKD na zvyšovanie pH v roztoku Na_2CO_3 a zistilo sa, že CKD zvyšuje pH, keďže obsahuje voľné vápno, ktoré reakciou s vodou vytvára portlandit ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) a ten ďalej reaguje s Na_2CO_3 za vzniku NaOH, čím sa zvyšuje pH, čo má pozitívny vplyv na hydratačný proces VP trosky.

Vplyvom reakcie VP trosky s NaOH (vzniknutý z CKD a Na_2CO_3) sa podporila tvorba CSH gélu vo vzorkách s prídavkami CKD, čím sa zvýšili pevnosti v ťahu za ohybu aj pevnosti v tlaku. Môžeme usúdiť, že zvyšovaním CKD v alkalicky aktivovanej VP troske sa zvyšuje pevnosť v tlaku i v ťahu za ohybu, toto tvrdenie nepotvrdzuje vzorka s 25 % CKD, pretože táto vzorka mala zľú spracovateľnosť a vznikali vzduchové bublinky, ktoré mali za následok zníženie pevnosti v ťahu za ohybu i v tlaku. Najväčšie zvýšenie pevnosti v tlaku (10 % navýšenie) vykazovala vzorka s 15 % CKD a v ťahu za ohybu (22 % navýšenie) vykazovala vzorka s 20 % CKD. Keďže sa zvyšovala pevnosť v tlaku a pevnosť v ťahu za ohybu nedochádzalo ku veľkej kompenzácií zmrštenia. Zmrštenie vysychaním sa kompenzovalo pomocou portlanditu ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), ktorý vznikal reakciou vody s voľným vápnom obsiahnutom v CKD. Najväčšie zníženie zmrštenia v suchom prostredí ($\text{RH} < 50\%$) nastala u vzorky s 20 % CKD (11 % zníženie), zaujímavosťou bola vzorka s 25 % CKD, ktorá vykazovala rovnaké zmrštenie ako Ref, čo bolo spôsobené rýchlym tuhnutím a zlou spracovateľnosťou tejto vzorky. Taktiež sa zistilo, že väčšia kompenzácia zmrštenia nastávala v mokrom uložení vzoriek ($\text{RH} > 95\%$), pretože nedochádzalo k odparovaniu voľnej vody zo vzoriek. Tvrdenie tvorby $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a NaOH z CKD podporuje aj kalorimetrické stanovenie, kde sa zistilo zvýšené uvoľňovanie tepla zo vzoriek ako z Ref. Čím viac CKD obsahovala vzorka, tým viac tepla sa uvoľňovalo respektíve čím viac CKD obsahovala vzorka, tým viac sa vytváral $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a CSH gél.

V ďalšej časti práce sa zisťoval vplyv CKD na spracovateľnosť a rozlyv malty alkalicky aktivovanej VP trosky. Stanovenia ukázali, že čím viac CKD obsahovala vzorka, tým viac sa tvoril $\text{Ca}(\text{OH})_2$, ktorý má veľký objem a spomaľoval rozlyv malty i zhoršoval spracovateľnosť malty. Vplyv CKD sa odzrkadlil aj na počiatok a koniec tuhnutia, kde sme taktiež mohli pozorovať, čím viac CKD vzorka obsahovala, tým rýchlejšie nastával počiatok

i koniec tuhnutia. Najhoršia spracovateľnosť i najrýchlejší počiatok a koniec tuhnutia nastal u vzorky s 25 % CKD.

V poslednej časti práce sa sledovala mikroštruktúra alkalicky aktivovanej VP trosky a ich zmien vplyvom CKD. Kryštalické zložky VP trosky sa nemenili aj po aktivácií, s ohľadom na nahradzovanie VP trosky s CKD, no menil sa obsah kalcitu (CaCO_3). So zvyšujúcim sa prídavkom CKD sa zvyšuje množstvo kalcitu, čo potvrdzuje tvorbu Ca(OH)_2 reakciou vody s voľným vápnom, obsiahnutom v CKD, a tvorbu NaOH reakciou Ca(OH)_2 s Na_2CO_3 .

Celkovo môžeme usúdiť, že vhodné množstvo CKD (20 % náhrada trosky) v kombinácii s uhličitanom sodným zvyšuje pevnosť v tlaku o približne 10 %, pevnosť v ťahu za ohybu o približne 22 % a znižuje zmršťovanie vysychaním (11 % zníženie). Na druhú stranu sa zrýchlil proces hydratácie, čo malo za následok rýchlu stratu spracovateľnosti a skrátenie počiatočného času tuhnutia.

5. LITERATURA

- [1] KUNAL, Rafat SIDDIQUE a Anita RAJOR. *Use of cement kiln dust in cement concrete and its leachate characteristics*. DOI: 10.1016/j.resconrec.2012.01.006. ISBN 10.1016/j.resconrec.2012.01.006. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0921344912000079>
- [2] SIDDIQUE, Rafat. *Utilization of cement kiln dust (CKD) in cement mortar and concrete—an overview*. DOI: 10.1016/j.resconrec.2006.03.010. ISBN 10.1016/j.resconrec.2006.03.010. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0921344906000450>
- [3] SHI, C. *Alkali-activated cements and concretes*. London: Taylor, 2006, ix, 376 s. ISBN 04-157-0004-3.
- [4] V.F.F. BARBOSA, K.J.D MACKENZIE, C. THAUMATURGO, *Synthesis and characterisation of materials based on inorganic polymers of alumina and silica: sodium polysialate polymers*. International Journal of Inorganic Materials 2 (2000) 309-317
- [5] MUSTAFA AL BAKRI, A. M., H. KAMARUDIN, M. BNHUSSAIN, I. KHAIRUL NIZAR a W. I. W. MASTURA. *Mechanism and Chemical Reaction of Fly Ash Geopolymer Cement- A Review*. Journal of Asian Scientific Research. 2011, roč. 1, č. 5, s. 247-253. Dostupné z: <http://econpapers.repec.org/scripts/redir.pf?u=http%3A%2F%2Fwww.aessweb.com%2Fdownload.php%3Fid%3D1054;h=repec:asi:joasrj:2011:p:247-253>
- [6] Stavební obzor. Praha: Fakulta stavební ČVUT, 2006, roč. 15, č. 5. ISSN 1210-4027. Dostupné z: www.profesis.cz/files//dokumpdf/sobzor/so052006.pdf.
- [7] VAVRO, M. a J. STANĚK. *Possible Applications of Alkali-Activated Systems in Construction*. Druhé vydání. Ostrava: Sborník vědeckých prací Vysoké školy báňské, 2012ročník. ISBN 10.2478/v10160-012-0012-8.
- [8] NAJAFI KANI, Ebrahim, Ali ALLAHVERDI a John L. PROVIS. *Efflorescence control in geopolymer binders based on natural pozzolan*. DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2011.07.007. ISBN 10.1016/j.cemconcomp.2011.07.007. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0958946511001272>
- [9] KOTLÍK, P. *Stavební materiály historických objektů*. Praha: VŠCHT Praha, 1999. ISBN 80-7080-347-9.
- [10] BAKHAREV, Tatiana, Jay Gnananandan SANJAYAN a Yi-Bing CHENG. *Alkali activation of Australian slag cements*. DOI: 10.1016/S0008-8846(98)00170-7. ISBN 10.1016/S0008-8846(98)00170-7. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008884698001707>
- [11] DEVENTER, Jannie van a J. L. PROVIS. *Alkali Activated Materials - State-of-the-Art Report*. Springer, 2013. ISBN 9789400776715.
- [12] LI, Chao, Henghu SUN a Longtu LI. *A review: The comparison between alkali-activated slag (Si Ca) and metakaolin (Si Al) cements*. DOI: 10.1016/j.cemconres.2010.03.020. ISBN 10.1016/j.cemconres.2010.03.020. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S000888461000089X>
- [13] COLLEPARDI, Mario. *Moderní beton*. Praha: ČKAIT, 2009. ISBN 978-80-87093-75-7.

- [14] YUAN, X., W. CHEN, Z. LU a H. CHEN. *Shrinkage compensation of alkali-activated slag concrete and microstructural analysis*. *Construction and Building Materials*. 2014, 66, 422–428. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2014.05.085. ISSN 09500618. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0950061814005868>
- [15] DURAN ATIŞ, Cengiz, Cahit BILIM, Özlem ÇELİK a Okan KARAHAN. *Influence of activator on the strength and drying shrinkage of alkali-activated slag mortar*. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2007.10.011. ISBN 10.1016/j.conbuildmat.2007.10.011. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0950061807002486>
- [16] SAITO SHINICHIRO. *CEMENT KILN CHLORINE/SULFUR BYPASS SYSTEM*. EP20030812673 20030813. Uděleno 17.10.2012.
- [17] MALÁŠEK, Jiří. By-pass rotační cementářské pece. *Stavební technika* [online]. 2003, 1 [cit. 2018-03-05]. Dostupné z: <https://www.stavebni-technika.cz/clanky/by-pass-rotacni-cementarske-pece>
- [18] SIDDIQUE, Rafat. *Utilization of cement kiln dust (CKD) in cement mortar and concrete—an overview*. DOI: 10.1016/j.resconrec.2006.03.010. ISBN 10.1016/j.resconrec.2006.03.010. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0921344906000450>
- [19] KONSTA-GDOUTOS, Maria S. a Surendra P. SHAH. *Hydration and properties of novel blended cements based on cement kiln dust and blast furnace slag*. DOI: 10.1016/S0008-8846(03)00061-9. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008884603000619>
- [20] ŠAUMAN, Zdeněk. *Maltoviny I*. Brno: PC-DIR, 1993. ISBN 80-214-0509-0.
- [21] ARULRAJAH, Arul, Alireza MOHAMMADINIA, Angelo D'AMICO a Suksun HORPIBULSUK. *Cement kiln dust and fly ash blends as an alternative binder for the stabilization of demolition aggregates*. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2017.04.007. ISBN 10.1016/j.conbuildmat.2017.04.007. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0950061817306499>
- [22] GOVOROV, A. A. *The Processes of Hydrothermal Hardening of Slag Dispersions*, Naukova Dumka Publish., Kiev, 1976.
- [23] YE, Hailong a Aleksandra RADLIŃSKA. *Shrinkage mechanisms of alkali-activated slag*. DOI: 10.1016/j.cemconres.2016.07.001. ISBN 10.1016/j.cemconres.2016.07.001. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008884616300928>
- [24] SIDDIQUE, Rafat. *Waste materials and by-products in concrete*, Berlin: Springer, 2008. ISBN 35-407-4293-X.
- [25] Cementy: základní vlastnosti. VŠB, *Zkoušení stavebních materiálů a výrobků: Maltoviny* [online]. [cit. 2016-03-11]. Dostupné z: http://homel.vsb.cz/~khe0007/opory/opory.php?stranka=malty_cement_zk.
- [26] SHI, C. a R. L. DAY. *A calorimetric study of early hydration of alkali-slag cements*. *Cement and Concrete Research*. 1995, 25(6), 1333–1346. DOI: 10.1016/0008-8846(95)00126-W.

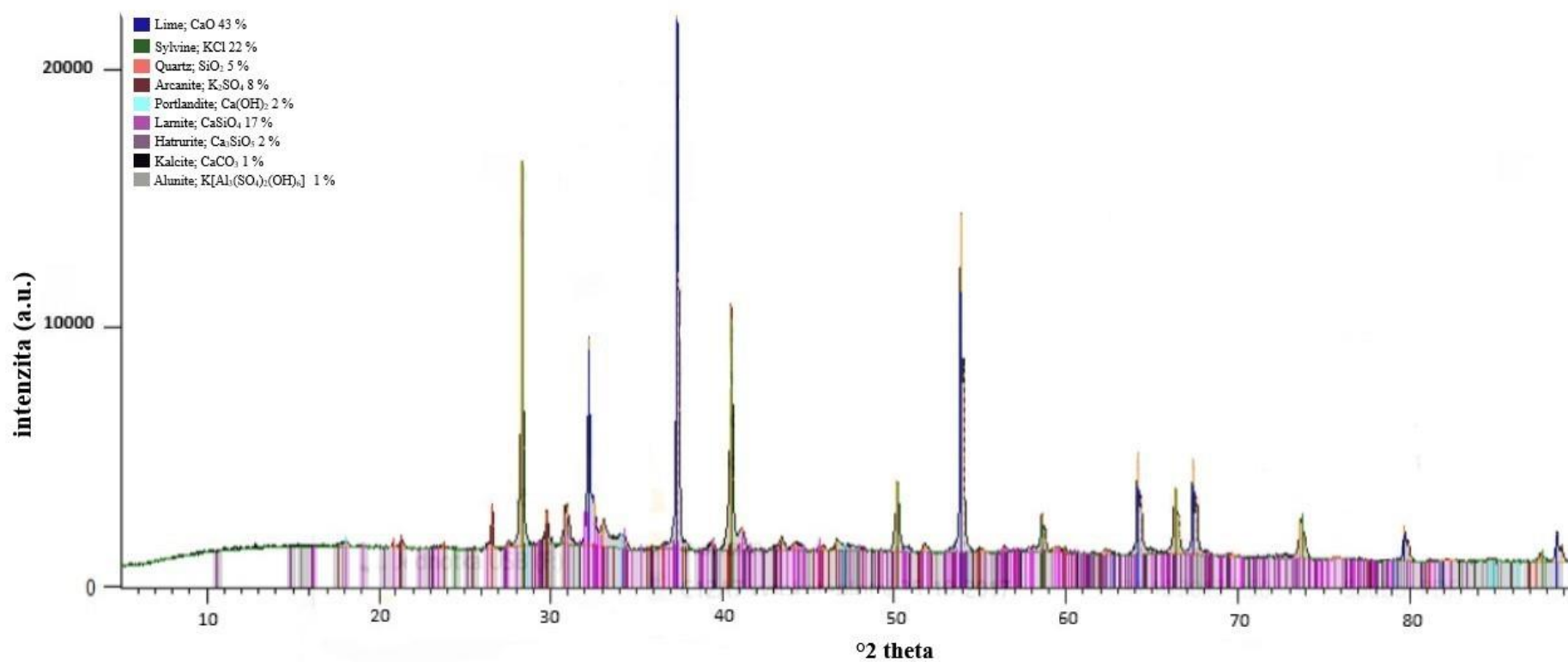
- [27] PTÁČEK, P. 2012. *Praktikum z preparativních a testovacích metod*. Vyd. 1. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 153 s. ISBN 978-80-214-4392-1.
- [28] SANT G., FERRARIS F.CH. and WEISS J.: *Rheological properties of cement pastes: A discussion of structure formation and mechanical property development*, Cement and Concrete Research 38, 1286-1296, 2008
- [29] pH meter. *Encyclopaedia Britannica* [online]. 2008, [cit. 2018-03-25]. Dostupné z: <https://www.britannica.com/technology/pH-meter>
- [30] MÁŠILKO, Jiří. 2011. *Rentgenová difrakční analýza na práškových vzorcích*. Chempoint [online]. [cit. 2015-11-27]. Dostupné z: <http://www.chempoint.cz/rentgenova-difrakcni-analyza-na-praskovych-vzorcich>.
- [31] X-ray Diffraction Techniques. 2007. UNIVERSITY OF CAMBRIDGE. DoITPoMS: TLP Library [online]. [cit. 2015-11-27]. Dostupné z: <http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/xraydiffraction/index.php>.
- [32] VAVŘÍN F., *Maltoviny*, VUT Brno, Brno, 1987.
- [33] BÍLEK, V. *Možnosti využití odpadních písků z výroby vodního skla ve stavebnictví*. Brno, 2011. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická.
- [34] pH of Organic Acids and Salts. *Aqion* [online]. 2012 [cit. 2018-05-09]. Dostupné z: <http://www.aqion.de/site/192>

6. ZOZNAM POUŽITÝCH SKRATIEK A SYMBOLOV

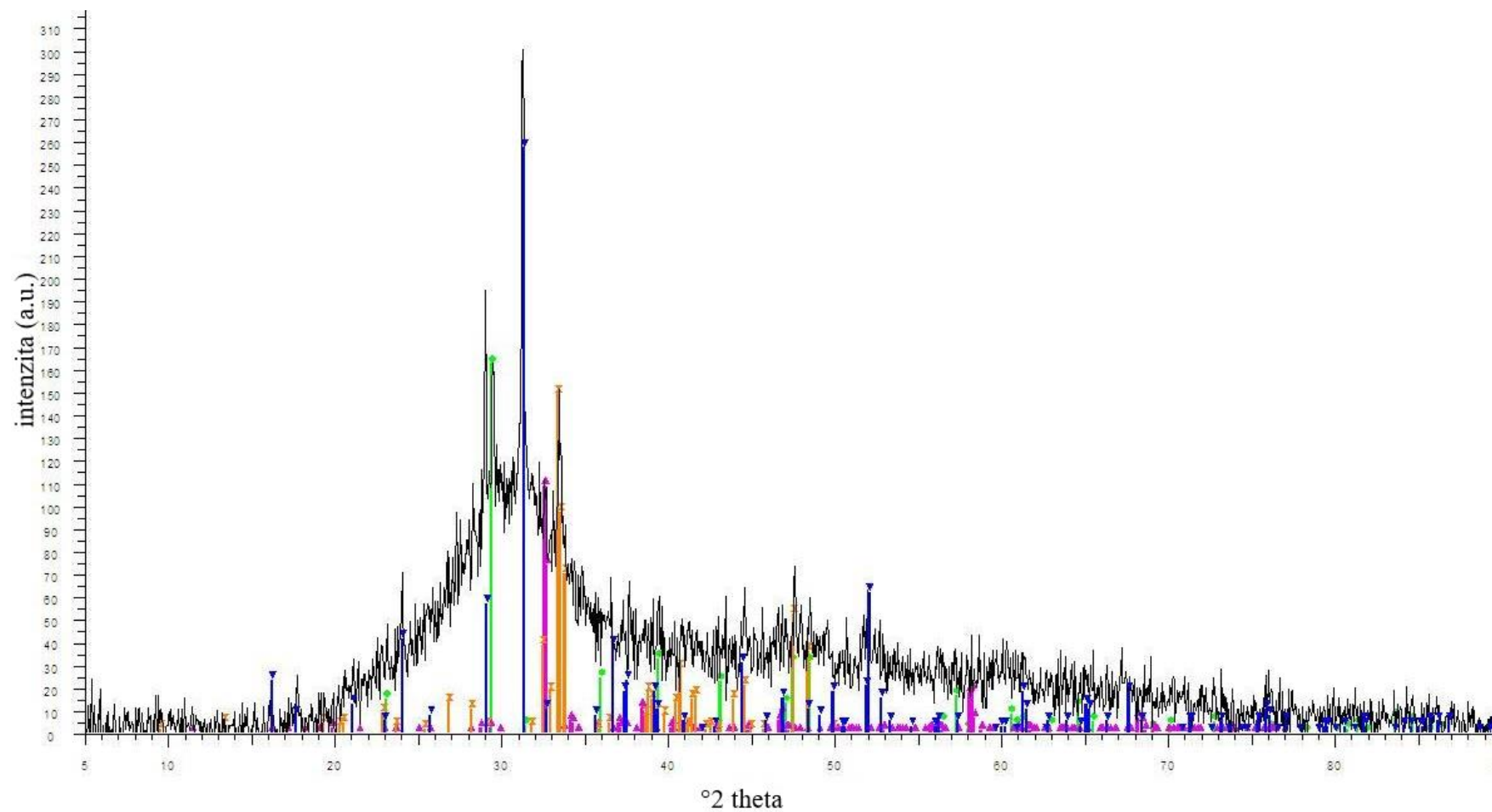
C_2S	belit
C_3S	alit
C_4A_3S	kalciium-sulfo-aluminát
$C_3A.C_3S.H_{32}$	ettringit
CSH	kalciium-silikát-hydrát (hlavný produkt hydratácie portlandského cementu)
CKD	cementárske by-pass odprašky
d_{hkl}	vzdialenosť mriežkových rovín
F_{max}	maximálna sila pôsobiaca pri porušení
hm. %	hmotnostné percentá
M_s	silikátový modul
n	rád reflexie
PG I	skúšobný piesok jemný
PG II	skúšobný piesok stredný
PG III	skúšobný piesok hrubý
Ref	alkalicky aktivovaná troska bez prídavkov cementárskych by-pass odpraškov
RH	relatívna vlhkosť
RTG	röntgenové žiarenie
S	plocha
VP	vysokopečná
VS	vodné sklo
w/c	vodný súčiniteľ
XRF	röntgenofluorescenčná analýza
XRD	röntgenová difrakčná analýza
σ	smerodajná odchýlka
σ_{tlak}	pevnosť v tlaku
σ_{ohyb}	pevnosť v ťahu za ohybu
λ	vlnová dĺžka
θ	Braggov uhol

7. PRÍLOHY

7.1. Röntgenová difrakčná analýza (XRD)



Röntgenogram cementárskych by-pass odpraškov Horné Srnie



SMS - File: 10-01-28-1.RAW - Type: 2Th/Th locked - Start: 5.000 ° - End: 90.000 ° - Step: 0.050 ° - Step time: 10. s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 3 s - 2-Theta: 5.000 ° - Theta: 2.500 ° - Phi: 0.00 ° - Aux1: 0.0 - Aux2: 0.0 -
 Operations: Background 0.000,1.000 | Import
 72-1937 (C) - Calcite - CaCO_3 - Y: 54.02 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Hexagonal (Rh) - a 4.99400 - b 4.99400 - c 17.08100 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 120.000 - Primitive - R-3c (167) - 6 - 366.927 - I/Ic PDF 3.3 -
 97-1487 (C) - Potassium Magnesium Silicate - $\text{K}_2\text{Mg}(\text{SiO}_4)$ - Y: 36.17 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Orthorhombic - a 10.99400 - b 5.47300 - c 15.56100 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000 - Primitive - Pca21 (29) - 8 - 936. -
 35-0591 (*) - Merwinite, syn - $\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$ - Y: 49.65 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Monoclinic - a 13.29800 - b 5.30460 - c 9.35200 - alpha 90.000 - beta 92.090 - gamma 90.000 - Primitive - P21/a (14) - 4 - 659.257 -
 79-2423 (C) - Melilite, syn - $\text{Ca}_2(\text{Mg}_{0.5}\text{Al}_{0.5})(\text{Si}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{O}_7)$ - Y: 85.61 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Tetragonal - a 7.74750 - b 7.74750 - c 5.03590 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000 - Primitive - P-421m (113) - 2 - 302.2

Röntgenogram vysokopecnej trosky Štramberk